

Universidad Autónoma de Baja California
Instituto de Ingeniería
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



Procesamiento del residuo biomásico. Caso de estudio: extracción de aceite esencial de naranja en Mexicali, Baja California.

Tesis que para obtener el grado de

Maestro en Ingeniería

Presenta:

José Ramón Ayala Bautista

Director

Dra. Gisela Montero Alpírez

Mexicali, Baja California a enero de 2013

Índice de contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	1
Capítulo 1: Introducción	2
Planteamiento del problema	3
Justificación y uso de resultados	4
Objetivos de la investigación	4
Hipótesis	5
Capítulo 2. Marco Teórico	6
Definición de los aceites esenciales	7
Formación de terpenos en las plantas	9
Evolución de la producción de aceites esenciales	14
Métodos para la producción de aceites esenciales	15
Aceites esenciales en México	22
El aceite esencial de naranja	24
Panorama de la naranja en México	27
Determinación del recurso para Baja California	28
Capítulo 3. Simulación	31
El simulador Aspen Plus®	32
Condiciones de operación	32
Diagrama de bloques del proceso	34
Análisis de sensibilidad	37

Capítulo 4. Diseño experimental	41
Diseño factorial	42
Descripción de la experimentación	44
Metodología de la experimentación	45
Material y reactivos para la experimentación	47
Resultados de la experimentación	49
Preparación de los resultados para el diseño factorial	50
Elaboración del diseño factorial	52
Capítulo 5. Análisis cualitativo	62
Análisis del aceite esencial por infrarrojo	63
Análisis del aceite esencial por cromatografía de gases	68
Capítulo 6: Resultados y conclusiones	76
Resultados para la simulación de hidrodestilación	77
Resultados para el diseño factorial	78
Resultados para el análisis cualitativo	79
Conclusiones	80
Referencias	82
Anexos	85
Aceite esencial: potencial de obtención a partir de residuos de naranja en Mexicali, Baja California	86
¿Que puedes hacer con las hojas de eucalipto y las cáscaras de naranja?	91

Indice de tablas

2.1	Características fisicoquímicas de algunos terpenos, fenoles y ácidos comunes en los aceites esenciales.	11
2.2	Comparativa de los componentes del aceite esencial de cáscara de naranja entre países Europeos y de América Latina.	26
2.3	Consumo percapita nacional de naranja.	29
2.4	Contraste de consumo producción de naranja en Mexicali B.C.	30
3.1	Características de las corrientes en la simulación.	36
3.2	Corrientes energéticas de entrada y salida globales en la simulación.	37
4.1	Material y reactivos para la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja.	48
4.2	Volúmenes extraídos de aceite esencial en el diseño factorial.	49
4.3	Datos necesarios para el diseño factorial del aceite esencial de cáscara de naranja de la región de México.	51
4.4	Datos necesarios para el diseño factorial del aceite esencial de cáscara de naranja de la región de Estados Unidos.	52
4.5	Información estadística condensada para el diseño factorial de la naranja de México.	57
4.6	Información estadística condensada para el diseño factorial de la naranja de Estados Unidos.	57
5.1	Materiales y reactivos necesarios para la determinación del aceite esencial por infrarrojo.	63
5.2	Materiales y reactivos necesarios para la determinación de terpenos y éter butílico por cromatografía de gases.	69

Indice de figuras

2.1	Molécula de isopreno	8
2.2	Ruta biosintética de la generación de terpenos	10
2.3	Esquema del proceso para la destilación por arrastre de vapor	16
2.4	Diagrama para el proceso de extracción de aceite esencial por fluidos supercríticos	18
2.5	Diagrama del proceso para la maceración	19
2.6	Esquema del proceso de hidrodestilación	21
2.7	Contraste histórico de las importaciones y exportaciones de aceite esencial de cítricos	23
2.8	Compuestos representativos del aceite esencial de cáscara de naranja	24
2.9	Esquema de las partes principales de la naranja	25
2.10	Histórico de la producción nacional de naranja	27
2.11	Producción de naranja en Baja California	28
3.1	Diagrama de flujo de la simulación de un proceso de hidrodestilación de aceite esencial de cáscara de naranja	34
3.2	Esquema del proceso simulado	35
3.3	Influencia de la cantidad de solvente en la producción de aceite esencial	38
3.4	Influencia del flujo de enfriamiento en la temperatura y fracción molar de vapor	39
4.1	Viales con aceite esencial de cáscara de naranja obtenidos a través del diseño factorial.	50
4.2	Gráficas de valores residuales para la experimentación.	58
4.3	Gráficas de medias para el diseño factorial del aceite esencial de México.	59

4.4	Gráficas de medias para el diseño factorial del aceite esencial de Estados Unidos.	61
5.1	Traslape de espectros de infrarrojo de aceite esencial de cáscara de naranja de México y la base de datos.	65
5.2	Traslape de espectros de infrarrojo de aceite esencial de cáscara de naranja de Estados Unidos y la base de datos.	66
5.3	Traslape de espectros de infrarrojo de aceite esencial de cáscara de naranja de México y Estados Unidos.	67
5.4	Espectro de cromatografía de gases del blanco etanol para la determinación de terpenos naturales y éter butílico.	72
5.5	Espectro de referencia para la determinación de terpenos naturales y éter butílico.	73
5.6	Espectro de cromatografía de gases de la primer muestra de aceite esencial de México	74
5.7	Espectro de cromatografía de gases de la segunda muestra de aceite esencial de México	74

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó bajo el apoyo económico del CONACYT, por lo cual se le agradece, ya que me dio la oportunidad de continuar con mis estudios de posgrado.

A mis compañeros: Angel León, Laura Pérez, Conrado García, Marcos Coronado, Armando Pérez e Iliana Aguilar, por su tiempo y apoyo cuando fue necesario.

A mi familia, mi pareja y amistades por sus valiosos consejos y apoyo incondicional en esta etapa de mi preparación.

A mi directora de tesis, Dra. Gisela Montero Alpírez, por darme la oportunidad de entrar en el campo de la investigación a tan corta edad, por transmitirme un poco de su conocimiento, por cuidar de mi educación y atender mis inquietudes, muchas gracias.

Finalmente a Dios, por suplir los medios necesarios y a las personas correctas que hicieron posible la presente tesis.

Resumen

El Valle de Mexicali, Baja California es un productor modesto de naranja, con 3100 toneladas en el 2011. La demanda en la ciudad sobrepasa la disponibilidad del recurso, siendo ésta del orden de 36,000 toneladas de naranja. Extraído el jugo, la cáscara es desechada, generando residuos orgánicos que, acopiados correctamente, pueden ser reutilizados para obtener productos de alto valor agregado, como son los aceites esenciales. Con este objetivo, se simuló un proceso de hidrodestilación de aceite esencial de cáscara de naranja, con el software Aspen Plus®. El proceso consiste en un mezclador, evaporador, intercambiador de calor y un separador de fases. El rendimiento de operación fue del 4.7% en base a la masa inicial de cáscara de naranja. Los resultados de la simulación se utilizaron para realizar una serie de experimentos de hidrodestilación con cáscara de naranja y obtener aceite esencial. Los parámetros más significativos del proceso, se determinaron por medio de un diseño factorial, resultando ser: tiempo de operación, tamaño de partícula y cantidad de solvente. Estos parámetros se usaron para evaluar el comportamiento de residuos de naranja de las regiones de Caborca Sonora, México y Redlands California, Estados Unidos. Los rendimientos experimentales de la extracción de aceite esencial, varían del 1.1% hasta el 4.3% en base a la masa inicial, siendo la cáscara de naranja de Caborca la de mayor producción de aceite esencial y el tamaño de partícula el factor más significativo. Asimismo, un análisis infrarrojo y de cromatografía de gases mostró que el limoneno constituye más del 90% del aceite obtenido.

Capítulo 1

Introducción

Planteamiento del problema

La demanda actual de aceite esencial de naranja no puede suplirse con la producción local del mismo, al grado de tener que importarlo. Mexicali produce cerca del 88% de la naranja de Baja California, lo que se traduce en poco más de 3000 toneladas al año. Aun con estas cifras, esta producción es equivalente al 8% del consumo de naranja en Mexicali, donde el promedio, para 2009 fue de 36,000 toneladas de naranja. Como toda práctica de consumo, se generan residuos de cáscara de naranja, los cuales actualmente son destinados al relleno sanitario. Sin embargo, es posible utilizar estos residuos como materia prima en un proceso de extracción de aceite esencial.

Con todo el recurso y materia prima, no se ha producido aceite esencial a partir del residuo que genera la cáscara, la técnica de extracción más utilizada es una técnica del tipo empírico, y su desarrollo se genera por la práctica de las personas. Lo anterior ha hecho difícil encontrar puntos claves en la producción de aceite así como puntos de mejora en el mismo.

En otros países, el aceite esencial se obtiene a partir de naranja recién cosechada por medio de prensas que extraer la pulpa de la naranja y el residuo. Este último se trabaja a prensado para producir el aceite esencial. Sin embargo, este aceite también puede obtenerse a partir de los residuos de cáscara de naranja que generan la personas de la comunidad, en base a un proceso que involucre 2 o más operaciones.

Hasta el momento se desconoce el comportamiento de la naranja de la ciudad de Mexicali. El tipo de naranja puede afectar los resultados de un proceso de extracción ya sea de manera provechosa o bien negativa.

El problema a resolver será identificar los factores importantes de la naranja de Mexicali B.C. que influirán de manera positiva en los rendimientos de un proceso de extracción de aceite esencial con 2 o más etapas. Los factores a analizar van desde el tipo de residuo hasta la cantidad de solvente utilizado en la operación de extracción, entre otros.

Justificación y uso de los resultados

La producción nacional de aceite esencial de naranja en 2010 fue suficiente para satisfacer el 90% de la demanda interna por lo cual fue necesario importar cerca de 8 millones de dólares. Siendo el aceite necesario para la elaboración de distintos productos. Con la presente investigación se identificaron los factores clave para generar los volúmenes mayores de aceite esencial. Estos factores tienen como finalidad definir un proceso para la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja usando residuos de naranja de la región de Mexicali B.C. La identificación de los factores se logró por medio de técnicas estadísticas, manejo de software y mediciones experimentales.

Objetivos de la investigación

La determinación de las variaciones en un proceso de extracción de aceite esencial de cáscara de naranja para el mejoramiento de la técnica en la región de Mexicali B. C.

Objetivos específicos

- Determinar la cantidad de materia prima disponible en el municipio de Mexicali B.C.
- Definir los parámetros de dimensión, energía, y materias primas para el proceso de extracción de aceite esencial de naranja usando cáscara de naranja.
- Selección de parámetros clave dentro del proceso de extracción de aceite esencial de cáscara de naranja, los cuales pueden afectar el desempeño de la operación.
- Identificación de las variables críticas en el proceso de extracción de aceite esencial de cáscara de naranja por medio de un diseño factorial.
- Análisis cualitativo de la calidad del aceite esencial generado a partir de la cáscara de naranja en la región.

Hipótesis

Con la presente investigación es posible identificar los factores clave para generar los volúmenes mayores de aceite esencial, utilizando un proceso de hidrodestilación para la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja, a partir de residuos de naranja de la región de Mexicali B.C.

Capítulo 2

Marco Teórico

Definición de los aceites esenciales

Se conoce como aceites esenciales a la mezcla de compuestos orgánicos, generados a partir de plantas, cuyos constituyentes se denominan metabolitos secundarios (Kanerva, 2007). Los compuestos secundarios de las plantas o metabolitos secundarios de las plantas, son una amplia variedad de compuestos químicos. Las principales clases de estos metabolitos son los terpenos, compuestos fenólicos y los alcaloides. No existe una definición formal para metabolitos secundarios. Si los metabolitos primarios son compuestos fundamentales para las células de la planta como son ácidos nucleicos y proteínas, entonces los metabolitos secundarios son todo lo adicional que la planta genera, aunque se sabe que algunos de estos compuestos sí son indispensables. Por ejemplo, los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios, pero uno de ellos, la lignina, que es el tejido orgánico mas abundante de la tierra después de la celulosa, es un metabolito primario (Kanerva, 2007).

Estos compuestos secundarios forman desde el 1% hasta el 33% de la masa seca. Su concentración difiere a lo largo de la planta, pero en general se pueden encontrar en las raíces y el tronco. Su concentración también difiere por la estación del año, el tipo de variedad y de árbol en árbol.

Debido a la extensa cantidad de compuestos que forman los metabolitos secundarios, es difícil definir una nomenclatura, además, los métodos de análisis son variantes para cada compuesto.

Solo algunos metabolitos secundarios están a la venta al público, lo que también genera dificultades para su estudio.

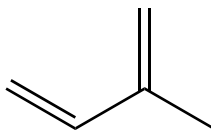


Figura 2.1. Molécula de isopreno (ChemBiodraw)

Los terpenos representan el grupo más grande de los compuestos secundarios de las plantas, miles de terpenos han sido identificados, purificados y sus estructuras han sido especificadas. Se encuentran en toda la naturaleza y ocurren en la mayoría de las plantas. Los terpenos son hidrocarburos derivados del isopreno (isopenteno) de 5 unidades de carbono. Los monoterpenos son compuestos de 2 unidades de isopreno (C_{10}), sesquiterpenos contienen 3 unidades de isopreno (C_{15}), diterpenos 4 (C_{20}), sesterterpenos 5 (C_{25}), triterpenos 6 (C_{30}) y tetraterpenos que contienen 8 unidades de isoprenos (C_{40}). Los terpenos mayores a C_{40} se denominan politerpenos. Algunos terpenos como los mono- y los sesquiterpenos son volátiles, mientras que otros generalmente no lo son. Algunos ejemplos de terpenos son el α - y β -pineno (mono-), diferentes variedades de resinas ácidas (di-), esteroides (tri-), carotenoides (tetra-) y hule (isopreno polimérico).

Formación de terpenos en las plantas

En las células de las plantas los terpenos son formados en el citosol, plastidios y en la mitocondria, pero después son almacenados en estructuras secretoras secundarias, que protegen los procesos metabólicos de la planta de efectos tóxicos (Kanerva, 2007). El precursor de la biosíntesis necesaria para los terpenos es el Isopentenil Pirofosfato (IPP) (figura 2.2), el cual puede ser formado a través del camino del mevalonato, también conocido como HMG-CoA (Hidroximetilglutaril) por el camino de la reductasa, puede formarse por el camino MEP (2-Methyl-D-eritritol-4-fosfato), que es iniciado por los azúcares de 5 carbonos. Sin embargo, este camino ha sido descubierto recientemente y no es tan bien conocido como el camino del mevalonato. Diferentes terpenos son formados por el IPP y sus isómero Dimetilalil-Pirofosfato (DMAPP) (Figura 2.2). Tanto el DMAPP y el IPP producen pirofosfato de geranilo (GPP), el cual puede ser usado para la biosíntesis de monoterpenos o puede producir pirofosfato de farnesilo (FPP) con la molécula del IPP. El FPP se puede usar en la producción de sesquiterpenos, producción de Pirofosfato de Geranilgeranil (GGPP) a través de reacciones consecutivas o por la síntesis de triterpenos. Se necesita GGPP para la producción de diterpenos; pueden ser convertidos en Pirofosfato de Geranilfarnesil (GFPP) por reacciones consecutivas o por la dimerización de los tetraterpenos, además de ser los precursores en la fabricación de politerpenos. Se necesita GFPP para la producción de sesterterpenos.

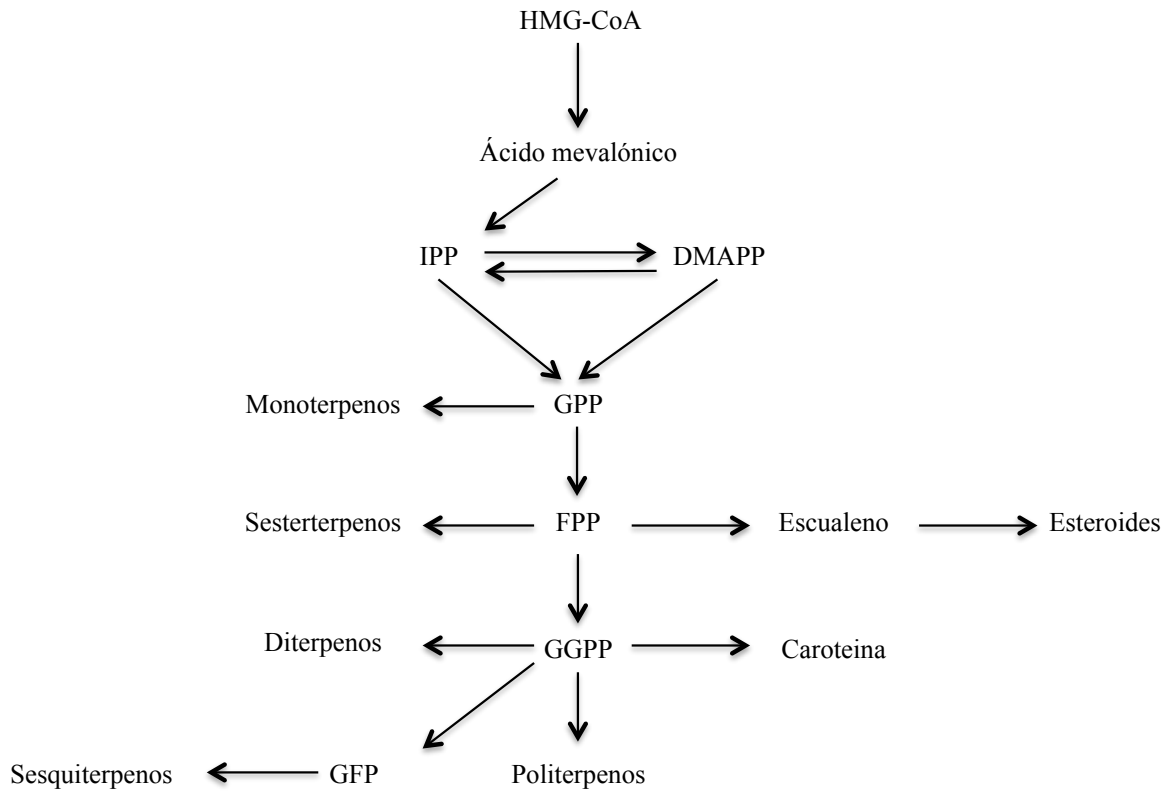


Figura 2.2. Ruta biosintética para la generación de terpenos (Kanerva, 2007)

Se sabe que una vez producidos los terpenos en las plantas, estos son almacenados en los tricomas glandulares en la mayoría de los casos. Estos órganos se encuentran en la superficie de las hojas, en las ramas o en los tallos de los mismos.

Tabla 2.1. Características físicas de algunos terpenos, fenoles y ácidos comúnmente encontrados en los aceites esenciales.

Terpeno	Punto de inflamación (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm ³)	CAS	Peso molecular	Fórmula condensada
Acetato de bornilo	88.89	228-231	1.00 ± 0.1	76-49-3	196.286	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
Acetato de geranilo	93.33		0.904 ± 0.06	105-87-3 / 141-12-8	196.286	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
Acetato de neril	98.89	231	0.904 ± 0.06	141-12-8	196.286	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
Acetofenona	81.67		0.993 ± 0.06	98-86-2	120.14852	C ₈ H ₈ O
Alcanfor	64.44	204-205	0.982 ± 0.06	76-22-2	152.23344	C ₁₀ H ₁₆ O
Aldehído Cumínico	>100	241-242	0.956 ± 0.06	1335-44-0	162.22826	C ₁₁ H ₁₄ O
α-bergamoteno	100.56	259 a 260	0.881	17699-05-7	204.351	C ₁₅ H ₂₄
α-cardineno	106.67	271-272	0.876 ± 0.06	24406-05-1	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
α-copaeno	42.78	246-252	0.939 ± 0.06	3856-25-5	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
α-farneseno	>100	260	0.807 ± 0.06	502-61-4	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
α-felandreno	47.22		0.835 ± 0.06	99-83-2	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
α-humeleno	90	166-168	0.819 ± 0.06	6753-98-6	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
α-pineno	32.22		0.879 ± 0.06	80-56-8	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
α-singibereno	107.22	167-168 @50mmHg	0.854 ± 0.06	495-60-3	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
α-terpineno	46.11	173-175	0.845 ± 0.06	99-86-5	136.2340400	C ₁₀ H ₁₆
α-terpineol	88.3		0.934 ± 0.06	98-55-5	154.2493200	C ₁₀ H ₁₈ O
α-tujeno	33.33	150-152	0.935 ± 0.06	2867,05,2	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
α-ilangeno	105	248-249	0.939 ± 0.06	14912-44-8	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
β-bisolobeno	110		0.807 ± 0.06	18794-84-8	204.35106	C ₁₅ H ₂₄

Continuación de la tabla 2.1

Terpeno	Punto de inflamación (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm ³)	CAS	Peso molecular	Fórmula condensada
β-farneseno	110		0.807 ± 0.06	18794-84-8	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
β-felandreno	43.89	171-174	0.82 ± 0.1	555-10-2	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
β-micerno		165	0.794		136.23404	C ₁₀ H ₁₆
β-pineno	35	165	0.88 ± 0.1	127-91-3	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
β-tuyona		201	0.93	471-15-8	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O
Borneol	65.56	212-213	0.992 ± 0.06	507-70-0	154.24932	C ₁₀ H ₁₈ O
Canfeno	35	159-160	0.88 ± 0.1	79-92-5	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
Cariofileno	96.11	254-257	0.89 ± 0.1	13877-93-5	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
Carvacrol	106.67		0.974 ± 0.06	499-75-2	150.21756	C ₁₀ H ₁₄ O
Cedreno	103.89		0.94 ± 0.1	469-61-4	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
Cinamato de metilo	141.11	33	1.078 ± 0.06	103-26-4	162.1852	C ₁₀ H ₁₀ O ₂
Cineol	50	351 C @ 0mmHg	0.922 ± 0.06	470-82-6	154.24932	C ₁₀ H ₁₈ O
Citronelol	>93.33		0.845 ± 0.06	106-22-9	156.2652	C ₁₀ H ₂₀ O
δ-cadineno	110.56	280	0.90 ± 0.1	483-76-1	204.35106	C ₁₅ H ₂₄
Dihidrocarvona	82.78	220-222	0.903 ± 0.06	5948,04,9	152.23344	C ₁₀ H ₁₆ O
Dipenteno	43.33	170-180	0.834 ± 0.06	138-86-3, 77 05-14-8	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
Limoneno	47.22	176	0.834 ± 0.06	5989-27-5	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
Estigmaterol		160-164		83-48-7	412.69	C ₂₉ H ₄₈ O
Estragol	81.11	214-216	0.938 ± 0.06	140-67-0	148.20168	C ₁₀ H ₁₂ O

Continuación de la tabla 2.1.

Terpeno	Punto de inflamación (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm ³)	CAS	Peso molecular	Fórmula condensada
Eugenol	>93.33		1.050 ± 0.06	97-53-0	164.20108	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
γ-α-terpineol	88.33	218-219	0.941 ± 0.06	586-81-2	154.24932	C ₁₀ H ₁₈ O
γ-terpineno	51.67	181-183	0.845 ± 0.06	99-85-4	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
Geraniol	93.33		0.866 ± 0.06	106-24-1	154.24932	C ₁₀ H ₁₈ O
Linalool	78.33		0.858 ± 0.06	78-70-6	154.24932	C ₁₀ H ₁₈ O
Mentofurano	75.56		0.967 ± 0.06	494-90-6	150.21756	C ₁₀ H ₁₄ O
Mentol	93.33	214-216	0.890 ± 0.06	1490-04-6	156.2652	C ₁₀ H ₂₀ O
Mentona	72.78	207-209	0.881 ± 0.06	14073-97-3	154.24932	C ₁₀ H ₁₈ O
Mirceno	39.44		0.769 ± 0.06	123-35-3	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
Mirtenal	78.89	220-221	1.061 ± 0.06	564-94-3	150.21756	C ₁₀ H ₁₄ O
Mirtenol	89.44	221-222	0.991 ± 0.06	515-00-4	152.23344	C ₁₀ H ₁₆ O
Neomentol	82.22	95 C @ 12mmHg	0.890 ± 0.06	2216-52-6	156.2652	C ₁₀ H ₂₀ O
Ocimeno	61.67	176-178		13877-91-3	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
p-cimeno	47	177	0.85	99-87-6	134.2	C ₁₀ H ₁₄
Pulegona	92.22	221-223	0.923 ± 0.06	15932-80-6	152.23344	C ₁₀ H ₁₆ O
Sabineno	36.67		0.88 ± 0.1	3387-41-5	136.23404	C ₁₀ H ₁₆
Terpinoleno	64.44	183-185	0.853 ± 0.06	586-62-9	136.2340400	C ₁₀ H ₁₆
Timol	102.22		0.974 ± 0.06	89-83-8	150.21756	C ₁₀ H ₁₄ O
Verbenona	85	103-104 C @ 16mmHg	0.992 ± 0.06	80-57-9	150.21756	C ₁₀ H ₁₄ O

Evolución de la producción de aceites esenciales

En el lejano oriente empezó la historia de los aceites esenciales. Las bases tecnológicas del proceso fueron concebidas y empleadas primariamente en Egipto, Persia y la India. Sin embargo, fue en Occidente donde surgieron los primeros alcances de su completo desarrollo.

Los datos experimentales de los métodos empleados, en los tiempos antiguos, son escasos y vagos. Aparentemente, solo el aceite esencial de trementina fue obtenido por los métodos conocidos actualmente, aunque se desconoce exactamente cuál fue.

Hasta la Edad Media, el arte de la hidrodestilación y la destilación por arrastre de vapor de los aceites esenciales reales ha sido atribuido a Arnold Villanova (1235-1311), quien introdujo “el arte de este proceso” en la terapia europea. Bombastus Paracelsus (1493-1541) estableció el concepto de la Quinta Essentia, es decir, la fracción extraíble más sublime y posible técnicamente de obtener, de una planta y constituye la droga requerida para el uso farmacológico. La definición actual de aceite esencial recae en el concepto desarrollado por Paracelsus.

Existen evidencias de que la producción y el uso de los aceites esenciales no llegaron a ser generales hasta la mitad del siglo XVI. El físico Brunschwing (1450-1534) menciona solo 4 tipos de aceites esenciales conocidos durante esa época: el de trementina, el del enebro, el de romero y el de espliego.

Con la llegada de la máquina de vapor y el uso de las calderas de vapor para las industrias manufactureras (XIX), la hidrodestilación y destilación por arrastre de vapor se convirtieron en

procesos industriales a gran escala. Surgieron dos tipos de generadores: los de calor vivo, donde la caldera forma parte del mismo recipiente en el cual se procesa el material vegetal y trabaja a temperatura de ebullición atmosférica; y las calderas de vapor, las cuales no forman parte del equipo y trabajan a un amplio rango de flujos y temperaturas para el vapor saturado. Se puede afirmar que la hidrodestilación industrial nació en el siglo XIX y durante el siglo XX se buscó mejorar los diseños mecánicos de los alambiques (tambores), minimizar el alto consumo energético requerido y controlar adecuadamente el proceso.

Métodos para la extracción de aceites esenciales

La concentración de los terpenos en las hojas de las plantas es aproximadamente del 0.5-2% en peso de material seco, sin embargo se pueden encontrar mayores concentraciones tanto en las hojas como en otros órganos (Kanerva, 2007). Dentro de los principales métodos para la extracción de estos aceites se encuentran: Destilación por arrastre de vapor, fluidos supercríticos, extracción sólido-líquido, el prensado mecánico y la hidrodestilación.

Destilación por arrastre de vapor: El aceite está escondido en la parte profunda de las hojas, debajo de la cutícula epidérmica y otras células que en conjunto forman las capas superficiales del follaje. Estos aceites pueden ser recuperados por destilación por arrastre de vapor y reciben el nombre de aceite esencial, ya que por ser producto de la destilación se consideran, por definición, esencias (Denny, 2002).

En las destilerías, el material cortado a mano debe de ser cargado manualmente y cerrado ajustadamente en grandes contenedores llamados alambiques. La tubería de descarga conlleva un sello hermético entre éste y la parte superior del alambique. Un flujo de vapor ya sea por un calentador de agua colocado en la parte inferior o, preferentemente introducido por un calentador externo a través de una tubería, es introducido debajo del material vegetal de manera que pueda filtrarse a través de la carga.

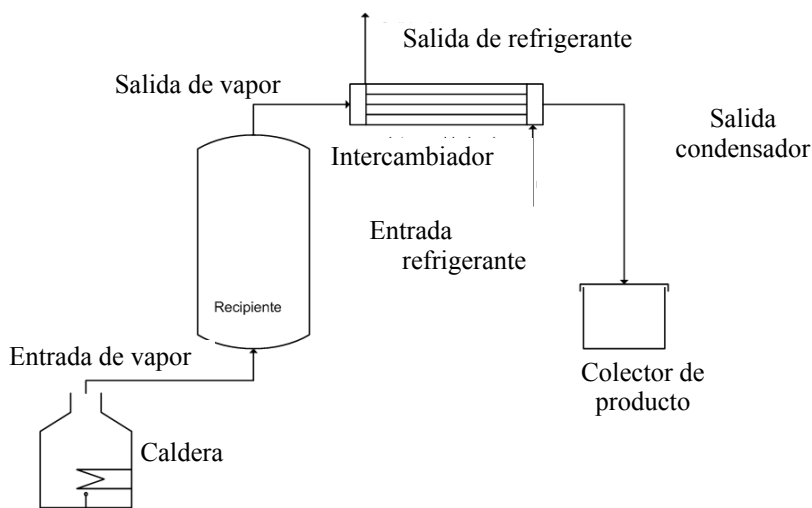


Figura 2.3. Esquema del proceso para la destilación por arrastre de vapor.
(elaboración propia)

Empezando desde el fondo, el vapor se condensa en la superficie de todas las hojas cediendo su calor latente y elevando la temperatura de las capas sucesivas hasta el punto de ebullición. Cuando la temperatura adecuada alcanza la parte superior del alambique, cualquier aceite que se encuentra expuesto en la superficie de las hojas comenzará a evaporarse. El vapor saliente contendrá una mezcla de vapor de agua y aceite, para después ser conducido hacia un condensador. En estado líquido son prácticamente inmiscibles y separados espontáneamente. El

aceite flota por encima del agua para ser removido y almacenado a granel para su posterior venta. Esta operación continúa hasta que, el aceite es removido de las hojas (Denny, 2002). La carga utilizada es removida del alambique y remplazada por material vegetal nuevo.

Fluidos supercríticos: Los puntos críticos marcan el final de la curva líquido-vapor. Se le denominan fluidos supercríticos, cuando la temperatura y la presión son más altas que las que corresponden a sus valores críticos. Por arriba de la temperatura crítica, no existe una fase de transición y el fluido no puede regresar a su fase líquida, sin importar la presión aplicada. Los fluidos supercríticos son caracterizados por sus propiedades físicas y térmicas, ya que se encuentran entre las de líquido puro y gas. La densidad es una función altamente dependiente de la presión y temperatura. La difusividad de estos fluidos es más alta que la de los líquidos, además de que los fluidos supercríticos penetran fácilmente poros y sólidos fibrosos. En consecuencia, los fluidos supercríticos pueden ofrecer una buena actividad catalítica (Goodarzinia, 1998).

La extracción de fluidos supercríticos es un proceso de dos pasos el cual usa un gas denso como solvente, por ejemplo el dióxido de carbono (CO_2) para la extracción, arriba de su temperatura crítica (31°C) y presión crítica (74 bar). La alimentación generalmente como sólido granular, es cargada en un extractor. El CO_2 supercrítico es alimentado a un separador mediante una bomba de alta presión (100-500 bar). El extracto cargado de CO_2 es enviado a un separador (60-120 bar) por medio de una válvula reductora de presión. En condiciones de presión y temperatura reducidas, el extracto precipita en el separador. El extracto libre de vapor de CO_2 que deja el

separador es después reciclado a un extractor. En el caso de una alimentación líquida, el extractor es remplazado por una columna, de tal manera que la alimentación y el supercrítico CO₂ se ha cocorriente o a contracorriente.

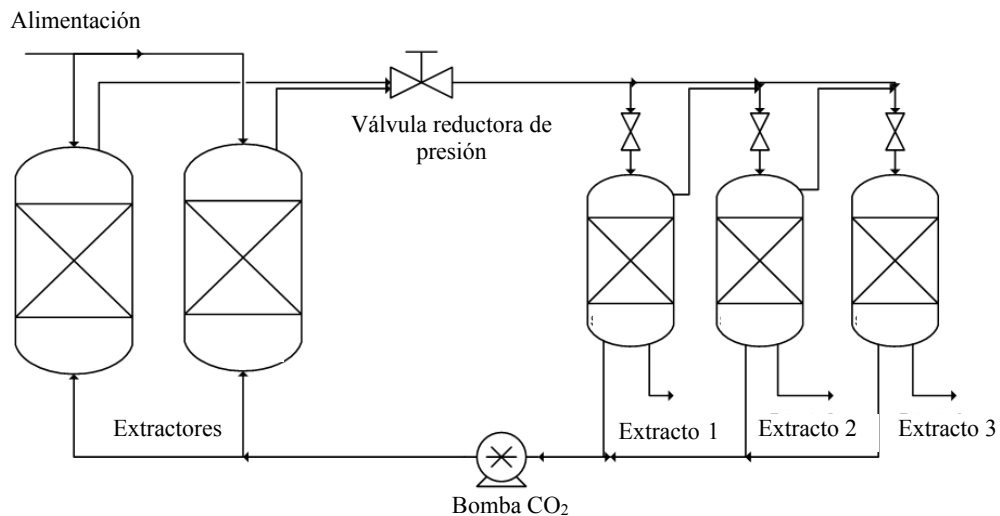


Figura 2.4. Diagrama para el proceso extracción de aceites esenciales por fluidos supercríticos.
(Elaboración propia)

Sin embargo, la extracción por fluidos supercríticos requiere alta inversión de capital, debido a las elevadas presiones de operación requeridas (100-500 bar) y un control de procesos muy exacto. También, el alto costo de tecnología extranjera/proveedores de servicio basado en la novedad de la tecnología, son adiciones sustanciales al costo de las plantas de extracción por fluidos supercríticos, haciendo la importación de plantas con esta tecnología no viables económicamente hablando para países de bajo desarrollo económico.

Entre algunas aplicaciones de los fluidos supercríticos se tiene la obtención de aceites orgánicos, separación de fluidos biológicos, bio separadores, recuperación de petróleo, procesamiento de

carbón (extracción de reactivos y licuefacción) selección de extractos de fragancias, aceites e impurezas de agricultura y productos alimenticios, control de la contaminación y combustión.

Extracción por solventes (Sólido-Líquido): Consiste en poner en contacto un sólido (soluto) del cual se le desea extraer alguna sustancia de interés dentro del mismo, por medio de una sustancia líquida (solvente). En la práctica, al término de la extracción, la fase portadora sólida siempre contendrá todavía una parte del soluto. Además, una parte del disolvente permanecerá también ligada de forma de adsorbato a la fase portadora sólida.

Para conseguir una extracción lo más rápida y completa posible del sólido, se tiene que ofrecer al disolvente superficies de intercambio grande y recorrido de difusión cortos. Esto se puede lograr triturando el sólido a extraer, un tamaño de grano demasiado pequeño puede causar, por el contrario, adelgazamiento que dificulta el paso del disolvente.

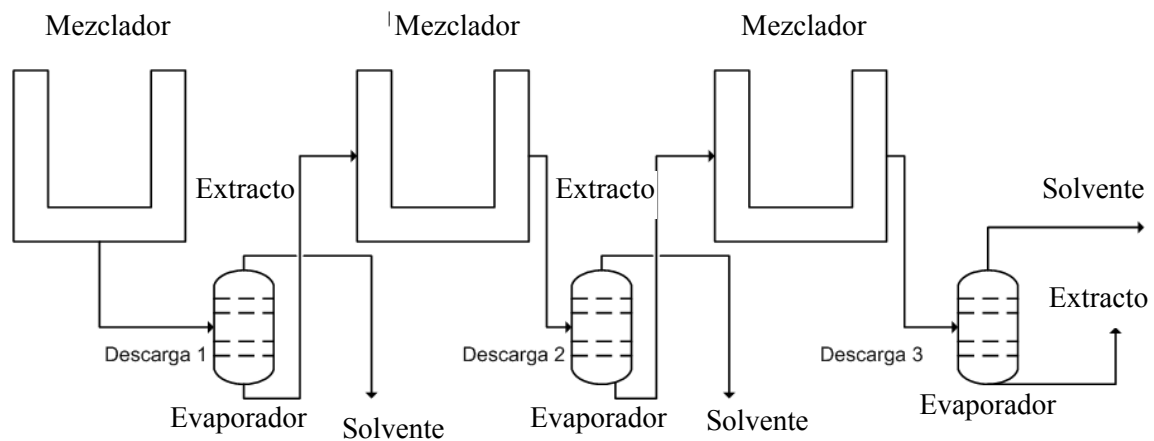


Figura 2.5. Diagrama de proceso para la maceración. (Elaboración propia)

En la forma más sencilla de esta operación básica se mezclan bien el material de extracción y el disolvente. A continuación se separa y se regenera el disolvente junto con el soluto disuelto.

El material de extracción puede estar presente también como lecho fijo que es atravesado por el disolvente. En otra forma de aplicación, el material de extracción percola a través del disolvente. La regeneración del disolvente consiste, generalmente, en un proceso de evaporación/destilación. En él se elimina parte del disolvente y queda una solución concentrada de extracto como producto. El disolvente se condensa y se puede reutilizar.

Prensado: En el caso de la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja, por ser parte de los cítricos, se emplean técnicas de prensado en grandes cantidades. Esto generalmente ocurre al cosecharse el fruto. La naranja entera se procesa en prensas con 2 tornillos sin fin donde se extrae la pulpa, la cual se almacena para después ser enviada y procesada en jugo. Los residuos, bien se procesan para alimento de ganado o para la extracción de los aceites esenciales (Giacomo, 2002).

Hidrodestilación: La extracción de aceites esenciales por la técnica de arrastre de vapor e hidrodestilación son operaciones que se mejoran con la experiencia y con el desarrollo de la técnica empírica. Por lo mismo existen pocos modelos matemáticos que puedan explicar o predecir la operación en su totalidad. La única diferencia con el arrastre de vapor, es el que en la hidrodestilación, el calentamiento del material vegetal con el solvente se da por contacto directo en un contenedor.

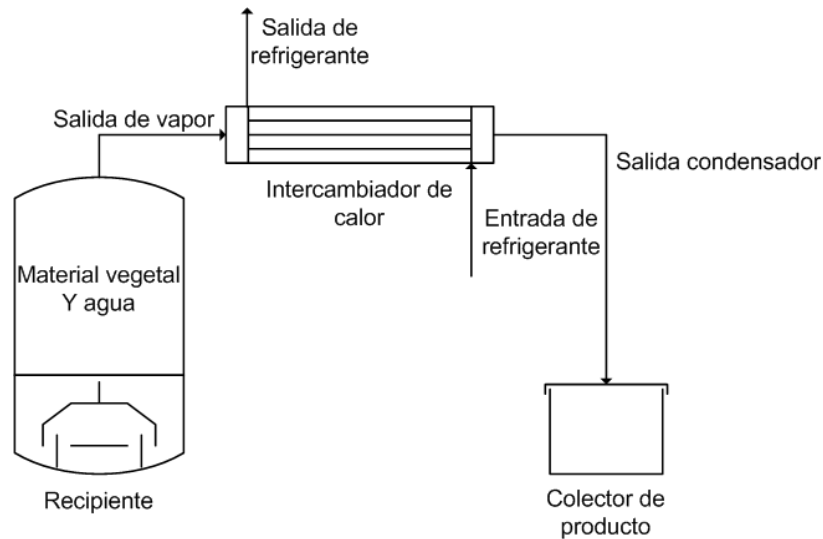


Figura 2.6. Esquema del proceso de hidrodestilación (Elaboración propia).

Han pasado muchos siglos desde que las hierbas aromáticas fueron empacadas dentro de contenedores y el vapor se les hizo pasar para extraer los aceites volátiles. Pero a pesar de su antigüedad, algunos aspectos del proceso de la hidrodestilación no se han comprendido del todo. Los equipos modernos han logrado pequeños avances fundamentales con respecto a los métodos del pasado. El principio que involucra la recuperación del aceite volátil al vaporizarlos en presencia de vapor es bien conocido (Giacomo, 2002). Pero esta vaporización demanda la transferencia de calor del vapor al aceite y esta función es altamente incomprendida. Cualquier mejora en la eficiencia y la economía de la industria depende de la mejor apreciación de este aspecto.

Aceites esenciales en México

En México los aceites esenciales se utilizan de la misma manera que en el resto del mundo, siendo la industria de los cosméticos la más importante, seguida de las industrias de limpieza y alimentos.

Por mencionar algunas aplicaciones más comunes para los aceites esenciales se tienen: la formulación de fragancias o perfumes, como saborizantes en medicamentos así como de ciertos alimentos procesados, en la elaboración de solventes y detergentes, además de bálsamos y velas utilizados ampliamente en aroma terapia (Schmidt, 2002).

El registro de la actividad de aceites esenciales en México se lleva a cabo por los siguientes organismos: El Banco de México, el Instituto Nacional de Estadística y Geografía, el Servicio de Administración Tributaria y la Secretaría de Economía. En conjunto forman el Grupo de Trabajo de Estadísticas de Comercio Exterior.

La publicación de sus resultados se da a través de la página web del INEGI en la sección de aceites esenciales únicamente de cítricos, la periodicidad en la que se presentan es de tipo mensual, comenzando a partir del primero de enero de 1993 hasta la fecha.

Una manera sencilla de apreciar la información es cambiando la periodicidad de mensual a anual. La figura 2.7 presenta una comparativa de las entradas y salidas de los aceites esenciales en México desde 1993 hasta 2012.

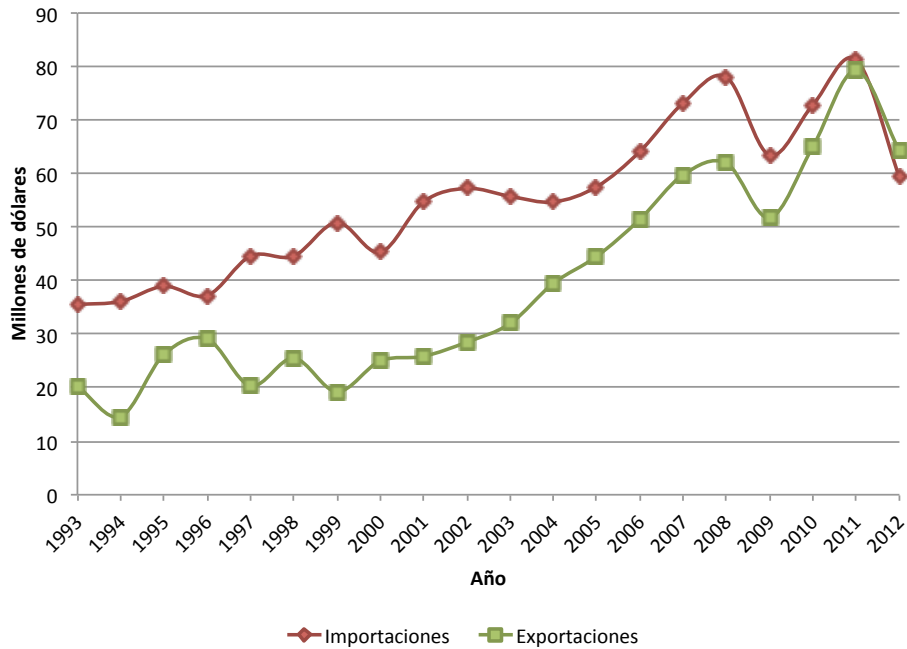


Figura 2.7. Contraste histórico de las importaciones y exportaciones de aceite esencial de cítricos

La diferencia negativa más grande se da en el año 2001 con 28.8 millones de dólares. El año 2012 es el único año con un valor positivo al contrastar las exportaciones contra la importaciones. La tendencia apunta a sustentar la demanda de aceites esenciales de cítricos, pero se necesitarán más años para ver si la autosatisfacción del producto persiste.

Los datos presentados por INEGI solo dan un panorama general de los aceites esenciales de cítricos, los cuales incluyen todos los aceites que puedan encajar en la categoría. Si bien dentro de la categoría pueden entrar tanto aceite esencial de limón como el de toronja, el presente trabajo se refiere únicamente el aceite esencial de cáscara de naranja.

El aceite esencial de naranja

Al igual que todos los aceites esenciales, el aceite esencial de cáscara de naranja, es una mezcla de terpenos, fenoles y alcaloides. Presenta el mismo uso en la industria que cualquier otro aceite y es el responsable del olor a naranja de muchos productos formulados como pueden ser jabones, limpiadores, desengrasantes, esencias y alimentos procesados. Entre sus componentes más relevantes, se encuentra el limoneno, el cual es el compuesto con mayor contribución en la mezcla. Esta es una de las razones por las que es muy común confundir el aceite esencial de cáscara de naranja con el terpeno limoneno.

Los métodos de extracción para este aceite esencial generalmente son hidrodestilación o bien prensado mecánico, esto debido a que el aceite esencial se encuentra en la cáscara de naranja y se necesita aplicar una fuerza externa para romper el tejido y hacer la separación del albedo.

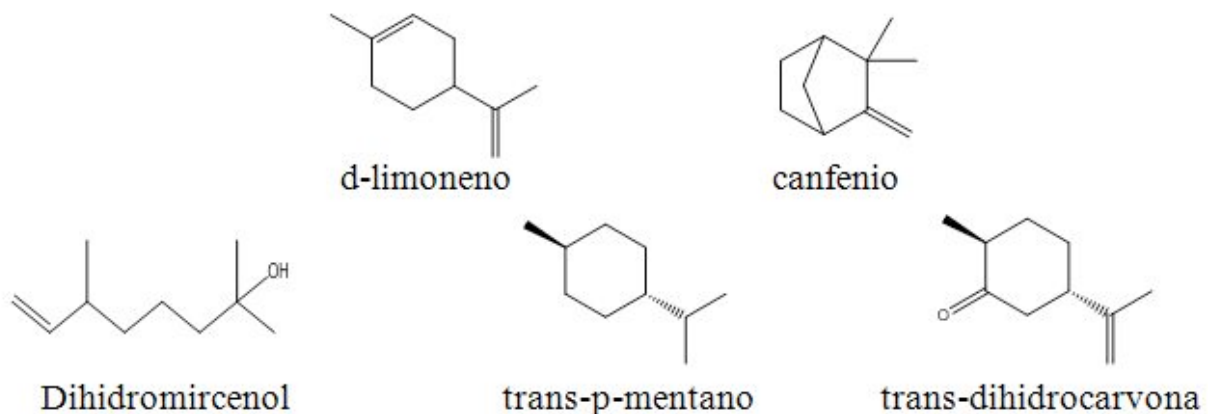


Figura 2.8. Compuestos representativos del aceite esencial de cáscara de naranja. (ChemBio Draw)

Normalmente los rendimientos de extracción de aceite esencial son muy pobres y pueden llegar a valores muy bajos como son 0.5% en base a la cantidad de material vegetal. Los cítricos presentan una ventaja sobre las demás especies botánicas ya que sus rendimientos pueden llegar hasta un 4% o 5% según el manejo de la técnica y la calidad del material vegetal. En regiones de Europa, este aceite contiene limoneno en cantidades de hasta 88% en peso (Fisher, 2009), mientras que en regiones de América latina puede llegar hasta un 90-94 % en peso (Yañez, 2007).

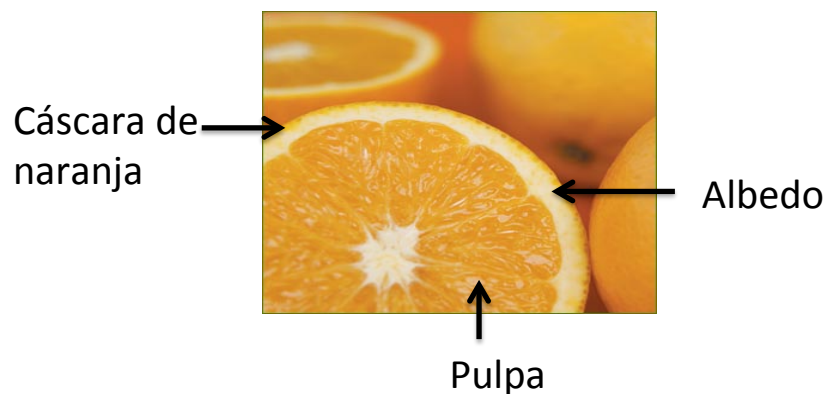


Figura 2.9. Esquema de las partes principales de la naranja

Cuando los cultivos de naranja se utilizan para la producción de pulpa para jugos, generalmente la producción de la pulpa, desechos, y aceite esencial, se lleva a cabo cerca de los campos de cosecha. Son los residuos de cáscara de naranja los que son sometidos a hidrodestilación con agua como solvente.

La tabla 2.2 enlista una comparativa de los diferentes tipos de aceites esenciales de cáscara de naranja (valencia) dependiendo de la ubicación geográfica.

Tabla 2.2. Comparativa de los componentes del aceite esencial de cáscara de naranja entre países Europeos y de Latino América.

Compuesto	Composición % (w/w)						
	Colombia	Venezuela	Alemania	Grecia	Grecia	Túnez	España
Camfeno	1.620	0.020	-	-	-	-	-
Trans-p-mentano	1.660	-	-	-	-	-	-
p-menta-1(7),8-dieno	0.690	-	-	-	-	-	-
Limoneno	90.930	94.550	71.300	96.200	96.700	88.799	85.500
Dihidromircenol	0.450	-	-	-	-	-	-
Trans-dihidrocarvona	1.780	-	-	-	-	-	-
α -pineno	-	0.510	0.487	0.400	0.400	6.372	0.300
Sabineno	-	0.420	-	-	-	-	0.430
β -pineno	-	0.040	-	0.100	0.200	0.080	0.060
Mirceno	-	1.220	1.610	-	-	-	0.920
δ -3-careno	-	0.020	-	-	-	-	-
Terpinoleno	-	0.050	-	-	-	-	-
Linalool	-	-	0.190	-	-	-	0.470
Octanal	-	-	0.078	-	-	-	0.270
Nonanal	-	-	0.057	-	-	-	-
Nerol	-	-	0.042	-	-	-	-
α -felandreno	-	-	-	0.200	-	-	-
Neril acetato	-	-	-	-	0.100	-	-
p-cumeno	-	-	-	-	-	2.368	0.100
α -terpineol	-	-	-	-	-	0.705	-
Carvona	-	-	-	-	-	-	0.650
Cis óxido de limoneno	-	-	-	-	-	-	1.030
Trans-Carveol	-	-	-	-	-	-	0.590
Total	97.130	96.830	73.763	96.900	97.400	98.324	90.320

El terpeno limoneno es el único presente en todos los aceites esenciales (Yañez, 2007), otros compuestos como el α -pineno y el β -pineno aparecen en un gran número de aceites esenciales (Ojeda, 2003). Grecia aparece 2 veces en la tabla (Moufida, 2003), la primera columna hace mención al aceite esencial obtenido a partir de naranja dulce y la segunda a naranja agria.

Panorama de la naranja en México

En 2011 México presentó una producción de 4,079,677.74 toneladas de naranja. Los estados con mayor producción de este cítrico fueron Veracruz con 48.61%, Tamaulipas con 13.36%, San Luis Potosí con 9.18%, Nuevo León con 6.67% y Puebla con 6.34% todos del total nacional (SIAP, 2011). La figura 2.10 indica el comportamiento de la producción nacional de naranja

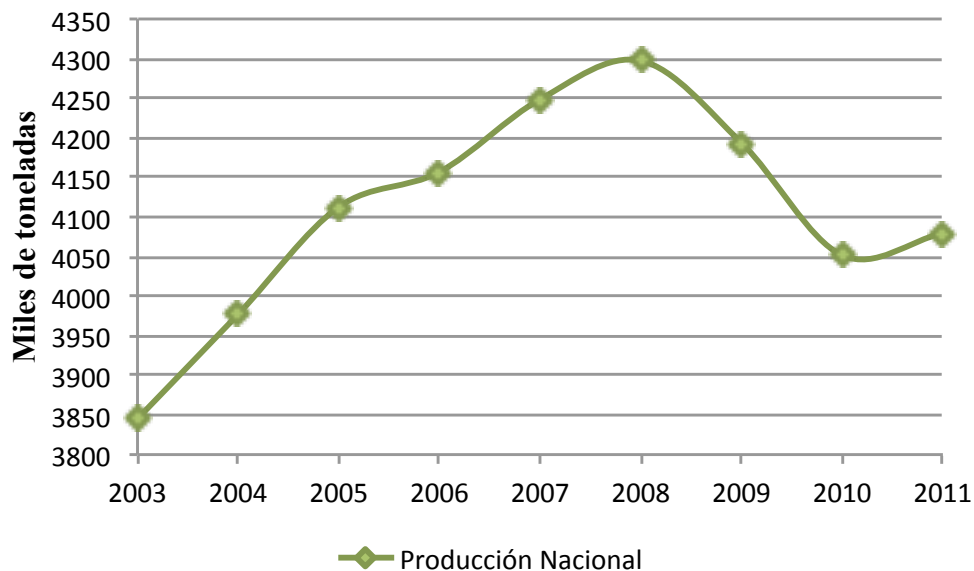


Figura 2.10. Histórico de la producción nacional de naranja

INEGI también presenta un estudio con el consumo promedio per cápita de naranja, entre los años 2003-2010 fue de 38.55 kg/hab/año. Este valor es a nivel nacional, por lo que este valor debe extrapolarse al estado de Baja California, en donde se realizó la presente investigación.

Determinación del recurso en la región

Mexicali es la capital de Baja California, en extensión territorial representa el 18% de la superficie del estado, se divide en la sección urbanizada y la sección agrícola denominada Valle de Mexicali. El valle de Mexicali, cuenta con una superficie de 200 mil hectáreas destinadas para la agricultura, las cuales representan el 62% de su superficie total, donde los productos más representativos son el trigo y el algodón (INEGI, 2011).

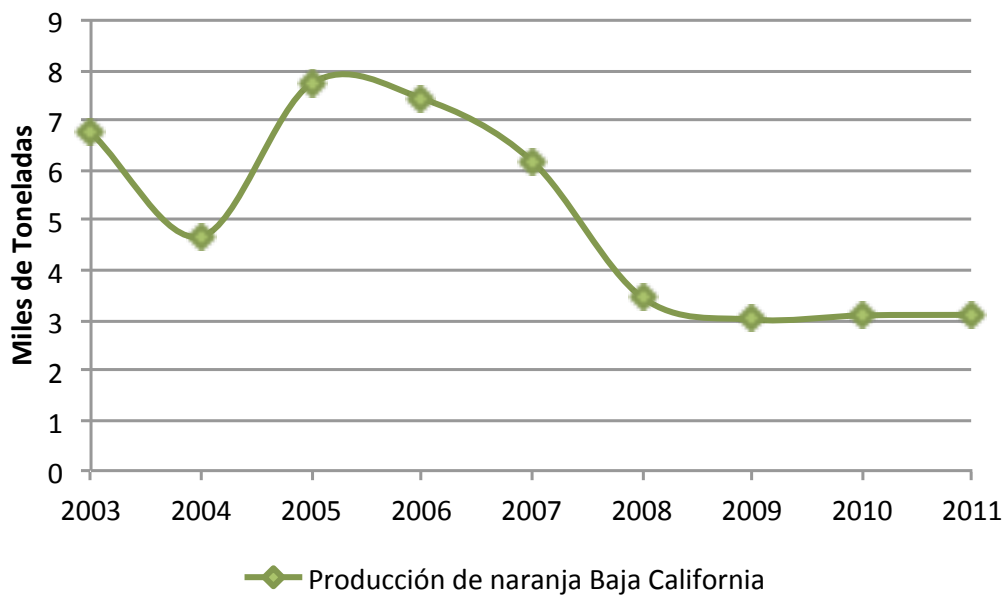


Figura 2.11. Histórico de producción de naranja en el municipio de Mexicali, B.C.

El porcentaje que aporta Baja California a la producción nacional de naranja en 2011 fue del 0.089% con un total de 3,656.2 Toneladas siendo los municipios de Mexicali y Ensenada los más importantes en la producción del cítrico (SIAP, 2011).

La tabla 2.3 muestra la información trabajada de los indicadores de consumo de naranja del 2003 hasta 2010 junto con datos del censo de población 2000, 2005 y 2010 para la ciudad de Mexicali.

Tabla 2.3. Consumo per cápita nacional de naranja

Año	Población (hab Mexicali)	Consumo per cápita nacional (kg/hab)
2010	936826	36.1
2009	934284	38.9
2008	928927	37.2
2007	920754	40.1
2006	909765	39.7
2005	895962	39.7
2004	879342	38.7
2003	859907	38

Suponiendo que los consumos pueden aplicarse indistintamente al estado de Baja California, y aun más, aplicarse al municipio de Mexicali, no solo se puede obtener un estimado de consumo de cítrico en la región, sino también se puede comparar la producción contra la demanda. La demanda entonces representa la cantidad disponible de naranja en la región, naranja que generará

un residuo el cual podrá ser utilizado como materia prima en un proceso de extracción de aceite esencial. La tabla 2.4. muestra los datos descritos.

Tabla 2.4. Contraste de consumo y producción de naranja en Mexicali B.C.

Año	Consumo (Ton/año)	Producción (Ton/año)	Satisfacción de la demanda (%)
2010	33,819.42	3,101.8	9.17
2009	36,343.66	3,018.25	8.30
2008	34,556.09	3,467.51	10.03
2007	36,922.25	6,191.63	16.77
2006	36,117.71	7,440.63	20.60
2005	35,569.69	7,734.75	21.75
2004	34,030.56	4,678.75	13.75
2003	32,676.48	6,768.50	20.71

La columna de satisfacción de la demanda muestra la comparación en porcentaje de la producción en el municipio contra el consumo calculado a partir de los indicadores de naranja nacional. Tomando en cuenta, que el recurso real deberá de encontrarse entre este rango, y que el 15% en peso de la naranja es cáscara de naranja, se esperaría un residuo de 5,072 toneladas para el 2010. En consecuencia, con un rendimiento del 1% para la extracción de aceite esencial, se podrán producir poco más de 50 kg de aceite esencial en un año.

Capítulo 3

Simulación

El simulador Aspen Plus®

Es de gran importancia determinar las condiciones ideales en el proceso de extracción de aceite esencial de cáscara de naranja para obtener los mejores rendimientos, ya que la operación consume gran cantidad de energía. Debido a las variaciones presentadas entre las especies de naranja, es necesario estimar las condiciones favorables para la experimentación; para ello, las simulaciones son una herramienta importante, pues arrojan valores preliminares de gran importancia.

Las simulaciones son secuencias matemáticas de propiedades termodinámicas y modelos de operaciones unitarias, desarrollados generalmente por programas de computadora. Los resultados generados por las simulaciones son muy cercanos a la realidad y por lo tanto, de suma importancia. Esta información se puede utilizar para definir las variables de campo en un experimento que influirán en la cantidad y calidad de los resultados. La simulación del proceso de hidrodestilación de cáscara de naranja se efectuó con el software comercial Aspen Plus® desarrollado por Aspen Tech.

Condiciones de operación

Antes de iniciar cualquier simulación, se deben de conocer una serie de parámetros del proceso a simular. Aspen agrupa una serie de ecuaciones de estado en lo que denomina métodos de propiedades. Un proceso de hidrodestilación de cáscara de naranja presenta características del tipo polar, pues trabaja con compuestos orgánicos y agua, es no electrolítico pues los compuestos

al contacto con el agua, no presentan una segregación de iones, la presión de operación a la que trabajan los equipos de destilación generalmente es 1 bar. Bajo estas características lo adecuado es utilizar el modelo NRTL (Non-Random Two Liquid model), que sirve para simular procesos de bajas presiones, polares y no electrolíticos aunque los modelos WILSON y UNIQUAC también son recomendados (Carlson, 1996).

Una de las dificultades al simular procesos de la industria química es que, generalmente, no se manejan uno o dos componentes, sino una gran cantidad de ellos. Lo anterior, vuelve más complicada una simulación, pues se requiere una mayor cantidad de información para cada componente a trabajar.

Aspen presenta una base de datos para una gran cantidad de compuestos químicos tanto orgánicos como inorgánicos. Sin embargo, materiales como la cáscara de naranja no están constituidos de una sola molécula sino de muchas. Generalmente la cáscara de naranja esta compuesta de almidón, celulosa, hemicelulosa, lignina, pectinas, azúcares, carbón, grasas, proteínas y el aceite esencial.

Para la simulación se definió un modelo equivalente de cáscara de naranja, como una mezcla de los siguientes compuestos: se representa al almidón, celulosa, hemicelulosa, lignina y pectinas como moléculas de glucosa con una contribución del 66.8 % (w/w). El contenido de azúcar se representó como sacarosa con 16.9% w/w. Las cenizas como carbón, con una contribución del 3.5% w/w. Grasas como vitamina C (ácido ascórbico) 1.5% w/w. Para las proteínas se optó por

lisina con 6.5% w/w. El 4.8% w/w restante se define como el aceite esencial y utiliza los compuestos más representativos mencionados en la tabla 2.2. Las proporciones son: Limoneno con 4.5467%, canfeno 0.0464%, α -pineno 0.0232%, β -pineno 0.0077% y mirceno 0.0774%, todos los porcentajes en w/w. La suma de todos los componentes se aproximó al 100% w/w (Espina, 2011; Torrado, 2011; Kim, 2011; Whetlén, 2005; Srivastava, 2010 y Devia, 2003).

Diagrama de bloques del proceso

Generalmente, todos los aceites esenciales siguen un proceso similar para su extracción, sin importar si la técnica es arrastre de vapor o hidrodestilación. La figura 3.1 da una idea de lo que el proceso en la vida cotidiana puede parecer, y sirve de base para generar el diagrama de bloques de la simulación.

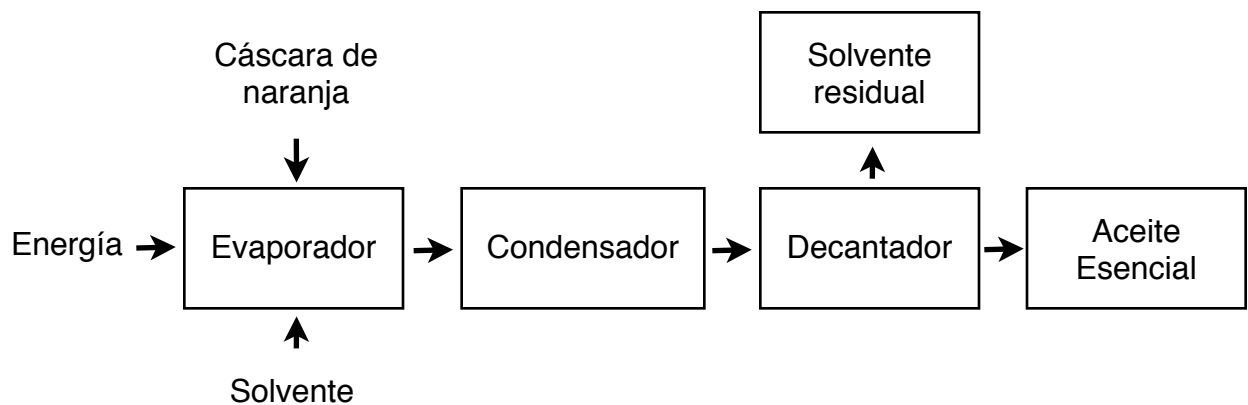


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la simulación de un proceso de hidrodestilación de aceite esencial de cáscara de naranja (elaboración propia).

El simulador Aspen Plus® es del tipo modular-secuencial, cuyos módulos son operaciones unitarias básicas. En el caso del evaporador, no existe un módulo que simule la operación de evaporación como tal; sin embargo, es posible estructurar esta operación utilizando los módulos existentes (Cassel, 2009). En el presente trabajo, se definieron sub-corrientes del tipo sólido (componentes de la cáscara de naranja). Además, la hoja de trabajo global se adecuó para trabajar con sólidos con tamaño de partícula definido usando la malla en mm que se encuentra por default en el simulador. Algunos bloques de operación dan la opción de trabajar con agua libre, en otras palabras, agua que puede generarse en el proceso por purgas, esta es una condición obligatoria para trabajar el decantador. Se trabajó con las operaciones de separación, enfriamiento a contracorriente y decantación (Cassel, 2009).

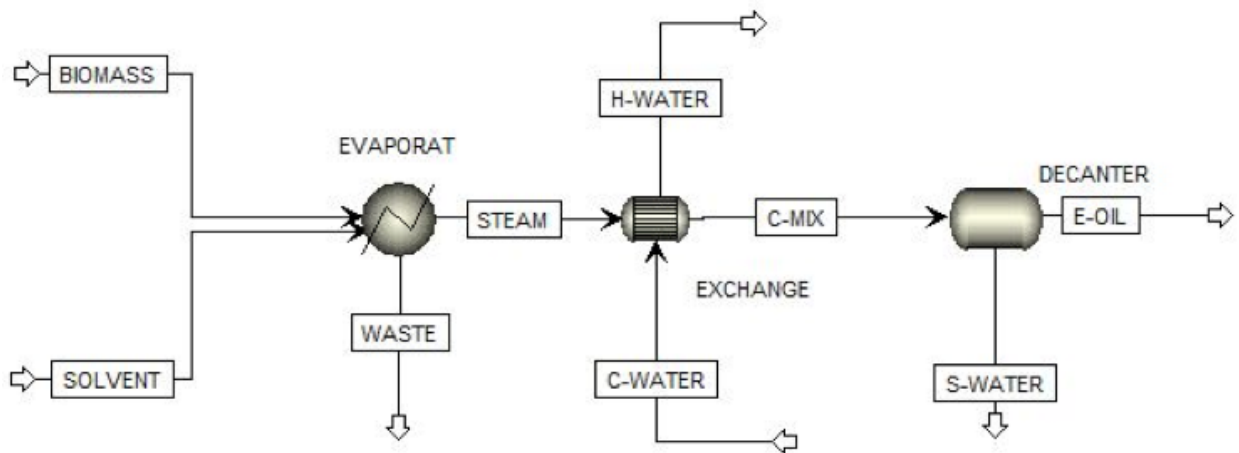


Figura 3.2. Esquema del proceso simulado (Aspen Plus®)

Todo el proceso funciona en lotes. Se carga de material vegetal dentro del evaporador donde se regula agua de inyección a razón 4:1 con el material vegetal. Para este proceso, el recipiente de

destilación trabaja a una presión ligeramente mayor a la presión atmosférica y una temperatura de 200 °C. El intercambiador de calor utiliza agua como medio de enfriamiento hasta alcanzar una temperatura menor de 45 °C en el condensado. Dentro del decantador, se trabaja a condiciones ambientales, para separar la fase acuosa de la fase oleosa, rica en aceite esencial.

La tabla 3.1 presenta los flujos másicos de las entradas y salidas del proceso global, así como la fase en la que se encuentran las corrientes.

Tabla 3.1. Características de corrientes en la simulación.

Propiedad	Biomasa	Entrada Decantador	Agua fría	Aceite esencial	Agua caliente	Desecho	Solvente	Vapor
Flujo másico (kg/h)	1.500	6.072	499.038	0.072	499.038	1.428	6.000	6.072
Entalpía (kJ/kg)	-149.7	-15632.7	-15857.3	-418.0	-15826.7	8.1	-15857.3	-13112.3
Fracción líquida	0.048	1	1	1	1	0	1	0
Fracción vapor	0	0	0	0	0	0	0	1
Fracción sólida	0.952	0	0	0	0	1	0	0

Para desarrollar el balance de energía, se realizó un análisis por cada módulo de trabajo así como de los flujos de corriente, el cual puede observarse en la Tabla 3.1. Solo contribuyen las corrientes de entradas y salidas globales dentro del análisis de energía. La mayor carga de

energía al proceso es el agua de enfriamiento así como el agua de desecho. En esta información no se contabiliza la energía que requiere el evaporador para mantener la temperatura de 102°C.

Tabla 3.2. Corrientes energéticas de entrada y salidas globales en la simulación.

Corriente o Equipo	Flujo de energía (MJ/h)	
	Entrada	Salida
Biomasa	0.2246	
Agua fría	7913.4205	
Aceite esencial		0.0301
Agua caliente		7898.1163
Desecho		0.0115
Decantador		95.1913
Solvente	95.1440	
Evaporador	15.7625	
Intercambiador		15.3041
Decantador		0.2996
Total	8024.5517	8008.9531

La tabla 3.2 muestra un inquietante resultado y, junto con la tabla 3.1, se tiene un área de oportunidad para mejorar el consumo energético del proceso, el cual recae sobre el agua de enfriamiento.

Análisis de sensibilidad

Una herramienta en Aspen Plus® muy importante es el análisis de sensibilidad. Dicha herramienta es capaz de variar el comportamiento de una propiedad, una corriente o una

condición de operación, para ver que efecto tiene en la salida del sistema. Lo anterior puede hacerse de manera individual o varios análisis de sensibilidad a la vez.

Se realizaron dos análisis de sensibilidad, los cuales están enfocados al volumen del solvente y su influencia sobre la cantidad de aceite esencial, mostrado en la figura 3.3. El segundo se enfocó al fluido de enfriamiento como factor de ahorro de energía, como se ilustra en la figura 3.4.

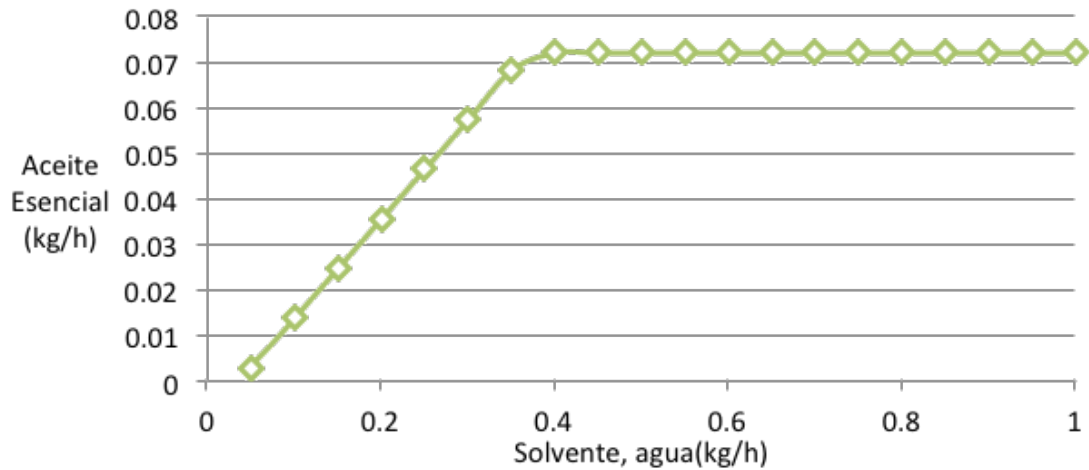


Figura 3.3. Influencia de la cantidad de solvente en la producción de aceite esencial.

El primer análisis de sensibilidad indica que al variar la cantidad de agua de alimentación al evaporador, la producción de aceite esencial también se verá afectada. La temperatura mínima en la cual ocurra la separación debe de ser de 102⁰C. A una temperatura de 106⁰C, la presión máxima de trabajo en el sistema debe de ser 1.2 atm.

El segundo análisis de sensibilidad mide las variaciones que provoca el flujo de enfriamiento, sobre la fracción molar de la mezcla aceite esencial-agua.

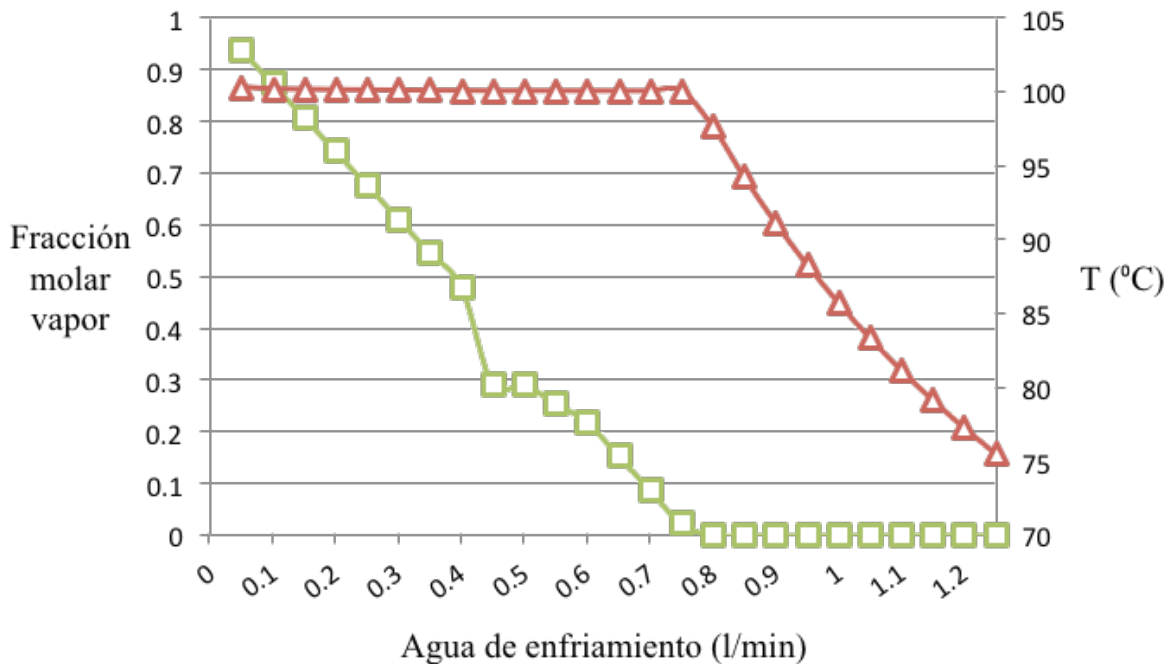


Figura 3.4. La influencia del flujo de enfriamiento en la temperatura (Δ) de salida en el condensador así como su fracción molar de vapor (\square).

El condensador opera de acuerdo a un flujo óptimo de agua de enfriamiento, ilustrado en la figura 3.4. Se espera que en la salida, se obtenga un líquido comprimido de temperatura menor a los 50°C. Lo anterior puede lograrse usando un flujo de 8.33 l/min de agua, lo cual producirá una salida de 308.87 K (35.72°C).

El poder calorífico de la cáscara de naranja se calculó en 16.90 MJ/kg, similar al reportado en la literatura (Yañez, 2007) de 15.91 MJ/kg. Una vez removido el aceite esencial, la biomasa

residual presentó un poder calorífico de 15.63 MJ/kg, el aceite esencial de cáscara de naranja presentó un valor de 41.92 MJ/kg, un valor similar al de combustibles fósiles mexicanos como el diesel 42.64MJ/kg o la gasolina 50.12 MJ/kg.

El proceso descrito muestra la posibilidad de producir 72.134 g/h de aceite esencial, cuando se alimentan 1.5 kg de cáscara de naranja y 6 lt de agua como solvente. Esta información junto con los análisis de sensibilidad sirven de guía para formular las bases del diseño experimental descritas en el capítulo cuatro.

Capítulo 4

Diseño Experimental

Diseño Factorial

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores. En general los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores (Montgomery, 2002). Cuando los factores están incluidos en un diseño factorial, es común decir que se encuentran cruzados.

El efecto de un factor se define como el cambio la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia se le llama efecto principal por que se refiere a los factores de interés primarios en el experimento.

En algunos experimentos puede encontrarse que la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma para todos los niveles de los otros factores, Cuando esto ocurre, existe una interacción entre los factores (Gutiérrez, 2008). En vista de que la experimentación presenta varios factores que influyen en el rendimiento se optó por elegir esta metodología. El diseño factorial para la presente investigación se considera como un análisis de varianza para tres factores. Los factores mas importantes se describen en los siguientes párrafos

Volumen de solvente (agua)

Dentro de las gráficas que arrojó la simulación, un parámetro importante en la producción de aceite esencial fue la cantidad de solvente con la que trabajaba el evaporador. A cantidades bajas de solvente se tenían rendimientos bajos de aceite esencial, la tendencia se encontró lineal, hasta

llegar a un momento en el cual el rendimiento se mantenía constante sin importar la cantidad de agua que se adicionara. Debido a estos resultados, el volumen de solvente en la hidrodestilación se considera como primer factor.

Tiempo de operación

En la mayoría de las optimizaciones de los procesos, el tiempo es una variable fundamental. Si queremos producir aceite esencial de cáscara de naranja, debemos pensar en el tiempo óptimo que la operación deberá mantenerse, lo anterior evitará que se utilice energía innecesaria para la producción. El simulador trabaja con una sola unidad de tiempo, horas, por lo que obtener resultados de procesos en tiempos más cortos o más grandes a los de 1 hora, podrá reflejar rendimientos distintos. Por lo anterior se considera al tiempo de operación como un segundo factor en el análisis factorial.

Tiempo de molienda

La simulación utilizó cáscara de naranja de tamaño de partícula constante a lo largo de todo el proceso, el tamaño de la partícula fue de 4 mm. Se sabe que cualquier fenómeno de transporte se vuelve más eficiente, cuando el área de la sección transversal o el área de trabajo se reduce. Como en la práctica no se puede mantener un tamaño de partícula tan pequeño para un material como es la cáscara de naranja, este parámetro depende de una reducción de tamaño. En la reducción de tamaño se tienen 2 factores importantes, la potencia del molino y el tiempo en el que permanece encendido. Para los casos prácticos se optó por trabajar con el tiempo que dura

encendido el molino, que a su vez determina la reducción de tamaño. El tercer factor del diseño factorial se identificó como el tiempo de molienda.

Lugar de origen

Durante la simulación se definieron una serie de compuestos como aceite esencial, estos compuestos no tienen la misma proporción en el aceite dependiendo de su lugar de origen. El hecho de que los compuestos varíen, puede tener como resultado rendimientos más altos o menores, esto debido a que los compuestos más volátiles pueden estar en mayor o menor concentración. Por lo tanto, el cuarto factor en el diseño factorial es el lugar de origen de la cáscara de naranja.

Descripción de la experimentación

Para obtener el aceite esencial de cáscara de naranja se trabajó un proceso de hidrodestilación (Marin,2007; Schmidit, 2010). Primeramente se aleatorizó los experimentos por medio de un sorteo, con la finalidad de disminuir el ruido entre los experimentos. Se trabajaron 2 diseños factoriales, uno con naranja de Caborca Sonora y el segundo con Naranja de Redlands California. Para efectos prácticos, se llamará la naranja de Caborca como México y a la de Redlands California como Estados Unidos. Una vez que se obtuvo la naranja, se mantuvo en refrigeración a 5°C hasta ser utilizada. La cáscara se obtiene retirándola de la naranja como se haría comúnmente. Se combina con agua desionizada y se muele, donde se toma el tiempo que dura la molienda. El resultado se deposita en un matraz bola de capacidad de 1 litro, se añade un

volumen de agua hasta alcanzar el parámetro de solvente deseado y se tapa con sus debidas conexiones. En la parte superior del matraz bola se conecta una desviación 24/40 para un condensador de doble paso, el cual funciona con agua fría. Al final del condensador se coloca un vaso de precipitado donde se deposita el líquido que sale del condensador. Cuando comienza el suministro de calor se tome el tiempo de operación. El suministro de calor se da por medio de una plancha de calentamiento. Una vez obtenida la mezcla agua-aceite esencial, se hace pasar a un embudo de separación, se deja reposar por 15 minutos para después abrir la válvula y por goteo separar el aceite esencial del agua.

El resultado se coloca dentro de una probeta de 5 ml, los valores de la lectura así como todos los factores que influyeron en el experimento en particular se escriben en una etiqueta. El aceite esencial se coloca dentro de un vial ámbar de 8ml de capacidad, se le coloca la etiqueta y se guarda en un refrigerador a 5°C.

Para el diseño factorial, la variable de respuesta que se toma es el volumen de aceite esencial a la salida del embudo de separación, mismos que serán influenciados por el volumen del solvente, el tiempo de molienda, el tiempo de operación y el lugar de origen de la cáscara de naranja.

Metodología de la experimentación

Se hace una selección aleatoria de la naranja que se utilizará para el experimento, se hace la separación de la naranja y la cáscara de naranja.

En una balanza se miden 60 g de cáscara de naranja los cuales ser depositan en el recipiente de una licuadora comercial de cocina y se le agregan 300 ml de agua desionizada.

Se selecciona la velocidad media de la licuadora y se muele, los 2 niveles del tiempo de molienda son 1 y 2 minutos los cuales se registran en un cronómetro.

La pasta de cáscara de naranja con agua se coloca en un matraz bola de 1 litro, hasta este punto solo se han utilizado 300 ml de agua, depende del nivel a trabajar se agregan 200 o 300 ml extras para llegar a los 500 ml y 600 ml (una porción del segundo volumen agregado, se utiliza para lavar el recipiente de la licuadora y colocarlo al matraz).

Se monta la manta de calentamiento marca Glascol, se coloca el matraz bola con la cáscara de naranja y después los tapones a las salidas del matraz bola y el conector 24/40 que conecta al condensador. Al final del condensador se coloca un vaso de precipitados, donde se depositará la mezcla de aceite esencial y agua.

Se enciende la manta de calentamiento, a partir de este momento se contabiliza el tiempo de la operación de 50 min o 70 min. Una vez alcanzado el tiempo de operación, se desconecta la manta de calentamiento y se retira el matraz bola de la misma, de manera que pueda enfriarse mas rápido.

La mezcla de aceite esencial se coloca dentro de un embudo de separación de 500 ml y se deja reposar por un mínimo de 15 minutos, después se abre la llave del embudo y se deja decantar gota por gota.

Mientras se está decantando la mezcla, se lavan los conectores del matraz bola, el condensador y si es posible el matraz bola, se secan para evitar rastros de la prueba en otras y disminuir el ruido entre pruebas.

El aceite esencial a la salida del decantador se coloca en una probeta de 5 ml, y se lee el volumen de aceite esencial que se logró bajo los parámetros del experimento. Finalmente se etiquetan los datos y se pegan en un vial ámbar de 8 ml, se agrega el aceite esencial y se guardan en refrigeración a 5°C.

El resto de los materiales de vidrio se lavan y se secan, la plancha de calentamiento debe alcanzar la temperatura ambiente antes de iniciar cualquier otra prueba.

Material y reactivos para la experimentación

La hidrodestilación de cáscara de naranja se lleva a cabo a nivel laboratorio con equipo mayoritariamente de vidrio. La lista de equipo y material necesario se enlista a continuación.

Tabla 4.1. Material y reactivos para la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja.

Cantidad	Descripción
1	Manta de calentamiento GlassCol
1	Matraz bola de 3 vías, capacidad 1 litro
1	Regulador de voltaje para manta de calentamiento
1	Cronómetro
1	Licuada de cocina comercial con recipientes
2	Tapones de vidrio 24/40
1	Termómetro de 0-150 °C
1	Conexión “Y” 24/40
1	Tapón de vidrio con entrada para termómetro
1	Condensador de doble paso 24/40
2	Manguera de hule de 1 metro de longitud
4	Vaso de precipitado
1	Embudo de separación de 500 ml
2	Soporte universal
4	Pinzas para soporte universal
1	Probeta de 5 ml
32	Viales ámbar de 8 ml
1	Costal de naranja Mexicana (20 kg)
1	Costal de naranja E.U. (20kg)
2	Garrafón de agua desionizada (20 litros)

Resultados de la experimentación

En la tabla 4.2 se muestran los volúmenes de aceite esenciales obtenidos por la metodología descrita en la presente tesis.

Tabla 4.2. Volúmenes de aceite esencial presentados en el diseño factorial (en ml)

Factores en la extracción de A. E. N.		México				U.S.A.			
Volumen de solvente (ml)	Tiempo de operación (min)	Tiempo de molienda (min)				Tiempo de molienda (min)			
		1	2	1	2	1	2	1	2
500	50	3.2	3.1	3.4	3.4	1.2	1.2	1.6	1.6
	70	2.8	2.8	2.9	2.8	0.9	0.9	1.2	1.2
600	50	2.6	2.6	3.1	3.1	1.4	1.5	1.3	1.3
	70	3.1	3	3.4	3.4	1.1	1.1	1.7	1.7

Se realizaron 2 réplicas por cada experimento siendo un total de 32 experimentos. Sin aplicar algún tipo de técnica estadística es claro ver que la cáscara de naranja de la región de México es mayor productora de aceite esencial, además, presenta tendencias claras con respecto a los tiempos de molienda y los tiempos de operación.

Aun así, es necesario realizar un procedimiento estadístico, para determinar los factores de verdadero impacto. En el diseño factorial es necesario promediar todas las réplicas y generar un solo dato del experimento, por lo que la tabla 4.2. tomó una forma distinta.

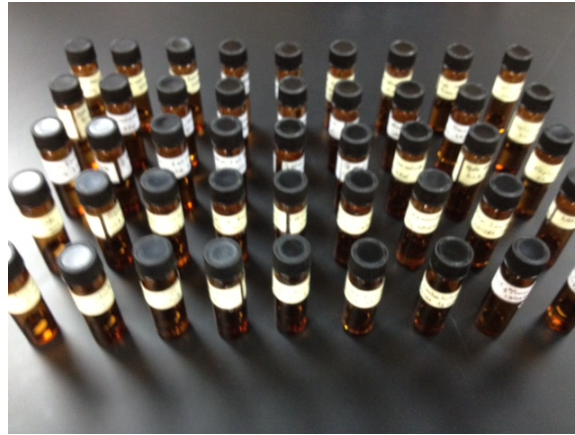


Figura 4.1. Viales con aceite esencial de cáscara de naranja obtenidos a partir del diseño factorial de las regiones de México y Estados Unidos.

La figura 4.1. muestra todos los viales obtenidos durante la experimentación de hidrodestilación de aceite esencial de cáscara de naranja, mantienen un contenido desde 0.9 ml hasta el rendimiento máximo que pudo observarse de 3.4 ml

Preparación de los datos para el diseño factorial

Para facilitar la denominación y cálculos del diseño factorial, cada factor será identificado con una letra como sigue: Tiempo de molienda (A), volumen de solvente (B) y tiempo de operación (C) , los cuales son introducidos al diseño factorial tanto para la naranja de México así como la de U.S.A. como se presentan en las tablas 4.3 y 4.4 respectivamente.

Tabla 4.3. Datos necesarios para el diseño factorial de aceite esencial de cáscara de naranja de la región de México.

A

Tiempo molienda (A)	Volumen de Solvente (B)								
	500 ml				600 ml				
	Tiempo de operación (C)		Tiempo de operación (C)		Tiempo de operación (C)		Tiempo de operación (C)		
	50 min	70 min	50 min	70 min	50 min	70 min	50 min	70 min	
1 min	3.2	<u>6.3</u>	2.8	<u>5.6</u>	2.6	<u>5.2</u>	3.1	<u>6.1</u>	23.2
	3.1		2.8		2.6		3		
2 min	3.4	<u>6.8</u>	2.9	<u>5.7</u>	3.1	<u>6.2</u>	3.4	<u>6.8</u>	25.5
	3.4		2.8		3.1		3.4		
Total BxC	13.1		11.3		11.4		12.9		
	24.4				24.3				

B

Total Ax B		
	B	
A	500 ml	600 ml
1 min	11.9	11.3
2 min	12.5	13
Total	24.4	24.3

C

Total Ax C		
	C	
A	50 min	70 min
1 min	11.5	11.7
2 min	13	12.5
Total	24.5	24.2

Tanto las tablas 4.3 y 4.4 son una separación y modificación de la tabla 4.2. Para ambas tablas la sección A primer mantiene la nomenclatura de los datos a trabajar, así como las sumas de los renglones y columnas, valores que en las fórmulas del diseño factorial son necesarios. Las secciones B y C en las tablas 4.3 y 4.4, mantienen sumas de los valores para interacciones específicas, las cuales también son necesarias para las fórmulas del diseño factorial.

Tabla 4.4. Datos necesarios para el diseño factorial de aceite esencial de cáscara de naranja de la región de Estados Unidos.

A									
Volumen de Solvente (B)									
500 ml					600 ml				
Tiempo de operación (C)					Tiempo de operación (C)				
Tiempo molienda (A)	50 min		70 min		50 min		70 min		
1 min	1.2	<u>2.4</u>	0.9	<u>1.8</u>	1.4	<u>2.9</u>	1	<u>2.4</u>	9.5
	1.2		0.9		1.5		1.4		
2 min	1.6	<u>3.2</u>	1.2	<u>2.4</u>	1.2	<u>2.8</u>	1.4	<u>3</u>	11.4
	1.6		1.2		1.6		1.6		
Total BxC	5.6		4.2		5.7		5.4		
	9.8				11.1				

B			
Total Ax B			
B			
A	500 ml	600 ml	
1 min	4.2	5.3	
2 min	5.6	5.8	
Total	9.8	11.1	

C			
Total Ax C			
C			
A	50 min	70 min	
1 min	5.3	4.2	
2 min	6	5.4	
Total	11.3	9.6	

Elaboración del análisis factorial

En general los cálculos de análisis de varianza se efectúan por medio de software estadísticos, aunque manualmente se tiene más control sobre las sumas de los cuadrados. Los análisis de varianza forman parte del diseño factorial, el cual indica si son o no importantes los factores que influyen en un proceso.

Para el presente experimento se realizó el análisis factorial a fin de encontrar, a partir de los 3 factores, cuáles son los más importantes para la producción de aceite esencial por medio de la hidrodestilación. Además, también nos indica la importancia que tienen las interacciones de unos factores con otros, así como la interacción total. El análisis comienza calculando la suma de cuadrados total que se escribe como

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad 1$$

Siendo el valor de la ecuación (1) la suma de cada dato elevado al cuadrado menos la suma de todos los datos, elevado al cuadrado, dividido entre el producto de todos los niveles, donde n son las réplicas. Para ambos diseños factoriales el número de experimentos fue de 16. La suma de cuadrados de los efectos principales se encuentra a partir de los totales para cada factor A, B y C con las ecuaciones como siguen:

$$SS_A = \frac{1}{bcn} \sum_{i=1}^a y_{i\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad 2$$

$$SS_B = \frac{1}{acn} \sum_{j=1}^b y_{\dots j\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad 3$$

$$SS_C = \frac{1}{abn} \sum_{k=1}^c y_{\dots \dots k\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad 4$$

En las ecuaciones (2)-(4) los términos se encuentran en la tabla 4.3 y tabla 4.4. Los términos son iguales a 8. El segundo término de las ecuaciones es idéntico a la ecuación (1) y se calcula de la

misma manera. Cada factor interactúa con otro por lo que se debe de calcular las sumas de los cuadrados de las iteraciones AxB, AxC y BxC.

$$SS_{AB} = \frac{1}{cn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij..}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B \quad 5$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c y_{i.k.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_C \quad 6$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{.jk.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_B - SS_C \quad 7$$

Los valores para calcular las ecuaciones (5)-(7) se encuentran en las tablas de 2 vías presentadas en tabla 4.3 y tabla 4.4 . El cociente del primer lado de las ecuaciones (5)-(7) es igual a 4. Finalmente, la suma de cuadrados de todas las interacciones así como el error se pueden calcular con las ecuaciones (8) y (9)

$$SS_{ABC} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad 8$$

$$SS_{SubtotalABC} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad 9$$

$$SS_E = SS_T - SS_{SubtotalABC} \quad 10$$

Los grados de libertad son iguales para cada suma de cuadrados pero, se calculan de distinta forma. En el caso de la suma de cuadrados de A (tiempo de molienda) se calculan con $a-1=2-1=1$, para la suma de cuadrados de B y C (volumen de solvente y tiempo de operación)

$b-1=2-1=1$ y $c-1=2-1=1$. Las interacciones de las sumas de cuadrados se calcula multiplicando los grados de libertad, para la interacción AB $(a-1)*(b-1)=(2-1)*(2-1)=1$, el mismo caso para AC y BC, $(a-1)*(c-1)=(2-1)*(2-1)=1$ y $(b-1)*(c-1)=(2-1)*(2-1)=1$. Los grados de libertad para la suma de cuadrados para todas las interacciones se da $(a-1)*(b-1)*(c-1)=(2-1)*(2-1)*(2-1)=1$. Los grados de libertad para la suma de cuadrados del error se da con la multiplicación de $a*b*c*(n-1)$.

Para el caso de la naranja de México las ecuaciones (1)-(4) describen la suma de cuadrados totales así como la suma de cuadrados de cada factor. Los cálculos pueden efectuarse exactamente igual para el caso de la naranja de U.S.A.

$$SS_T = 149.37 - \frac{(48.7)^2}{16} = 1.1394$$

$$SS_A = \frac{1}{8} [(23.2)^2 + (25.5)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} = 0.3306$$

$$SS_B = \frac{1}{8} [(24.4)^2 + (24.3)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} = 0.0006$$

$$SS_C = \frac{1}{8} [(24.5)^2 + (24.2)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} = 0.0056$$

Con las ecuaciones (5)-(7) se describen los datos para calcular la suma de cuadrados de las interacciones, estas formulas son calculadas con información de la tabla 4.3 y los resultados de las formulas (2)-(4).

$$SS_{AB} = \frac{1}{4}[(11.9)^2 + (11.5)^2 + (12.5)^2 + (13)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} - 0.3306 - 0.0006 = 0.0756$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{4}[(11.5)^2 + (11.7)^2 + (13)^2 + (12.5)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} - 0.3306 - 0.0056 = 0.0306$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{4}[(13.1)^2 + (11.3)^2 + (11.4)^2 + (12.9)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} - 0.0006 - 0.0056 = 0.6806$$

Las interacciones de todos los factores, la suma de cuadrados del error y el valor del subtotal se obtienen con las ecuaciones (8)-(10) usando también resultados de las ecuaciones (2)-(7). Los valores en los términos de sumatoria son aquellos que se encuentran subrayados en la tabla 4.5 y tabla 4.6.

$$SS_{ABC} = \frac{1}{2}[(6.3)^2 + (6.8)^2 + (5.6)^2 + (5.7)^2 + (5.2)^2 + (6.2)^2 + (6.1)^2 + (6.8)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} - 0.3306 - 0.0006 - 0.0056 - 0.0756 - 0.0306 - 0.6806 = 0.0006$$

$$SS_{ABC} = \frac{1}{2}[(6.3)^2 + (6.8)^2 + (5.6)^2 + (5.7)^2 + (5.2)^2 + (6.2)^2 + (6.1)^2 + (6.8)^2] - \frac{(48.7)^2}{16} = 1.1244$$

$$SSE = 1.1394 - 1.1244 = 0.0150$$

En las tablas 4.5 y 4.6 y tabla se añade el cuadrado medio, definido como la división de la suma de cuadrados entre sus grados de libertad. El dato de interés es F_0 definido como la suma del cuadrado medio entre el valor del cuadrado medio del error, este valor se usa para contrastar el valor de F en las tablas de probabilidad, el valor de α que se eligió para ambos casos fue del 5%.

Tabla 4.5. Información estadística condensada para el diseño factorial de la naranja de México

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F_0	F crítica
Tiempo de molienda (A)	0.3306	1	0.3306	176.3333	5.32
Volumen de solvente (B)	0.0006	1	0.0006	0.3333	5.32
Tiempo de operación (C)	0.0056	1	0.0056	3.0000	5.32
AB	0.0756	1	0.0756	40.3333	5.32
AC	0.0306	1	0.0306	16.3333	5.32
BC	0.6806	1	0.6806	363.0000	5.32
ABC	0.0006	1	0.0006	0.3333	5.32
Error	0.0150	8	0.0019		
Total	1.1394	15			

Tabla 4.6. Información estadística condensada para el diseño factorial de la naranja de Estados Unidos.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F_0	F crítica
Tiempo de molienda (A)	0.2256	1	0.2256	9.7568	5.32
Volumen de solvente (B)	0.1056	1	0.1056	4.5676	5.32
Tiempo de operación (C)	0.1806	1	0.1806	7.8108	5.32
AB	0.0506	1	0.0506	2.1892	5.32
AC	0.0156	1	0.0156	0.6757	5.32
BC	0.0756	1	0.0756	3.2703	5.32
ABC	0.0506	1	0.0506	2.1892	5.32
Error	0.1850	8	0.0231		
Total	0.8894	15			

Para verificar el supuesto de la aleatoriedad se debe de trabajar las gráficas de los residuos con respecto a las medias del experimento. Siempre que los puntos en estas gráficas sean aleatorios, o bien, no presentan ninguna tendencia evidente, se puede decir con certeza que existe aleatoriedad. Si no llegara a cumplirse el supuesto, esto indica que al momento de llevarse a cabo la experimentación, la no aleatoriedad produjo ruido en los resultados.



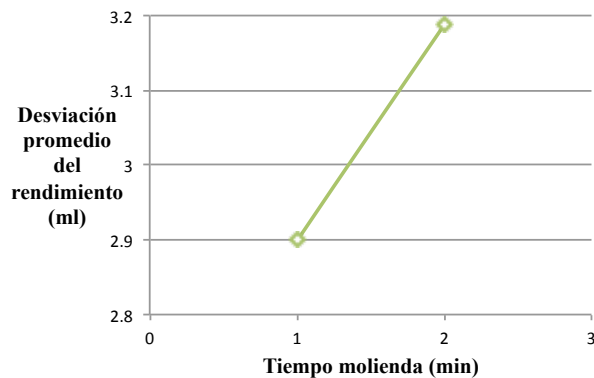
Figura 4.2. Gráficas de los valores residuales para la experimentación con naranja de México (izquierda) y Estados Unidos (derecha).

Las gráficas en la figura 4.2 muestran claramente que no hay un patrón a simple vista entre los puntos graficados, por lo que se puede suponer con confianza que la aleatoriedad se encuentra presente en ambos experimentos.

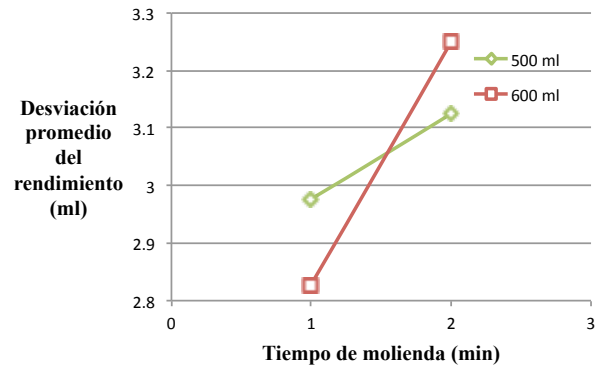
Las tablas con la información estadística para la experimentación de la naranja de México y Estados Unidos arroja información acerca de que factores o interacción de factores son significativos al momento de realizar el proceso de hidrodestilación de la cáscara de naranja. Para la sección de México solamente el efecto principal A (Tiempo de molienda) fue

representativo. Sin embargo las 3 interacciones AB, AC, y BC también presentan una influencia directa sobre el rendimiento final del proceso.

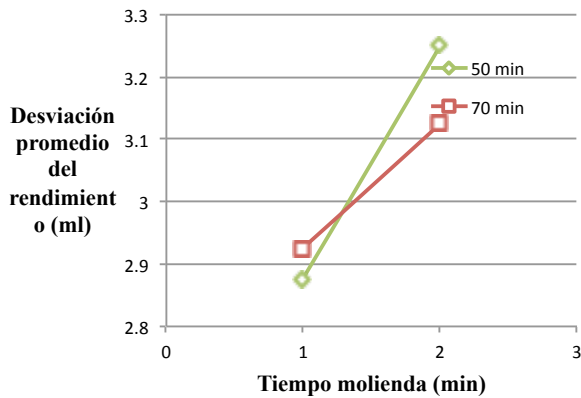
Las gráficas presentadas en la figura 4.3 muestran la relevancia del rendimiento en ml de aceite esencial usando las interacciones según el diseño factorial. Todas las gráficas presentan un incremento positivo (con excepción de la gráfica d), es decir, cada vez que se incrementa el nivel del factor, obtenemos un desviación en ml mayor. La gráfica d) muestra que a volúmenes muy grandes y tiempos cortos de operación obtenemos rendimientos muy pobres de aceite esencial, mientras que a volúmenes grandes y tiempo de operaciones altos, obtenemos un rendimiento mayor al 3.2 ml.



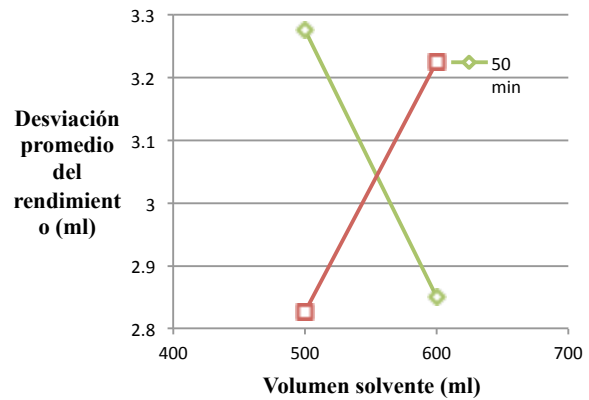
a)



b)



c)

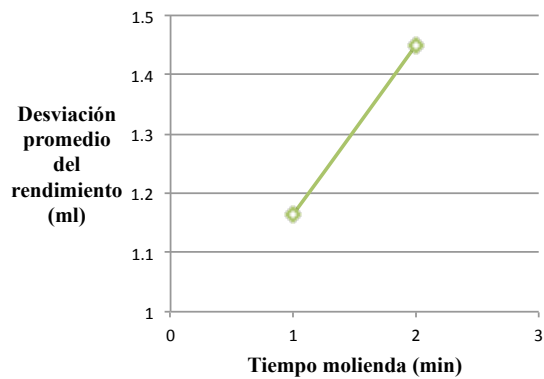


d)

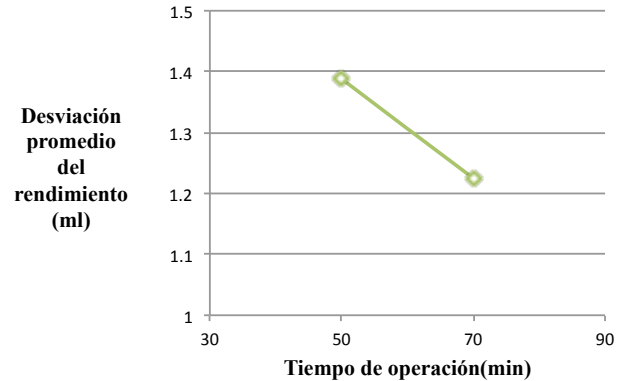
Figura 4.3 Gráficas de medias para el diseño factorial de aceite esencial de la región de México.

Las gráficas de la figura 4.3 representan: a) el efecto principal de la reducción del tamaño evaluado en tiempo de molienda; b) la interacción tiempo de molienda-volumen de solvente, c) la interacción tiempo de molienda-tiempo de operación y d) la interacción volumen del solvente-tiempo de operación.

Si bien la naranja de México presenta 1 factor principal y 3 interacciones que afectan el rendimiento de aceite esencial, el caso de la naranja de Estados Unidos es diferente. En este experimento, los factores principales del tiempo de molienda y el tiempo de operación (ambos efectos principales) fueron los únicos que presentaron alteración sobre el rendimiento del aceite esencial.



a)



b)

Figura 4.4. Gráficas de medias para el diseño factorial de aceite esencial de la región de Estados Unidos. La gráfica a) representa el efecto principal del tiempo de molienda equivalente a la reducción del tamaño. La gráfica b) describe el tiempo de operación

La gráfica a) de la figura 4.4 presenta incrementos positivos, a mayor tiempo de molienda (según los parámetros del diseño factorial) se presenta mayor rendimiento de aceite esencial de cáscara de naranja. Sin embargo la gráfica b) muestra que a tiempos muy largos de operación, existen rendimientos muy bajos de aceite esencial.

Capítulo 5

Análisis Cualitativo

Análisis del aceite esencial por infrarrojo

La espectrometría en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica a la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. Las aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. La región más utilizada es, con mucha diferencia, la región del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente 670 y 4000 cm^{-1} . En esta región para los análisis cualitativos y cuantitativos, se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión (Skoog, 2000). La tabla 5.1 en lista los materiales que se utilizan para el análisis de infrarrojo .

Tabla 5.1 Materiales y reactivos necesarios para la determinación del componente mas representativo del aceite esencial por infrarrojo.

Cantidad	Descripción
1	Espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum One IT-IR
1	Piceta de etanol
2	Gotero para muestra de aceite esencial
2	Viales de aceite esencial de cáscara de naranja México
2	Viales de aceite esencial de cáscara de naranja Estados Unidos
1	Microfibra para limpieza del depósito de la muestra
1	Computadora con software Spectrum v.5.0.2 para infrarrojo

Para iniciar las pruebas del infrarrojo se enciende el equipo y la computadora, se corre el programa del infrarrojo y se dispone a limpiar la superficie del muestreo con la microfibras y etanol de manera que no quede residuos de polvo.

Dentro del software se escogen las siguientes especificaciones: rango de espectro de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , número de barridos 4, intensidad de la lámpara media, configuración del haz de luz estándar.

Cada gotero se etiqueta para el tipo de aceite esencial de cáscara de naranja (México o Estados Unidos), se toma una pequeña porción de aceite esencial y se coloca en el centro del plato de muestra. El equipo presenta una pequeña manivela la cual se ajusta a la cantidad de muestra que se coloca en el centro del plato. En el software se escoge la opción de correr el análisis.

Se hacen las corridas para las muestras de aceite esencial los cuales se comparan con los espectros encontrados en las bases de datos del equipo y se generan gráficas comparativa entre los 2 espectros de aceite esencial.

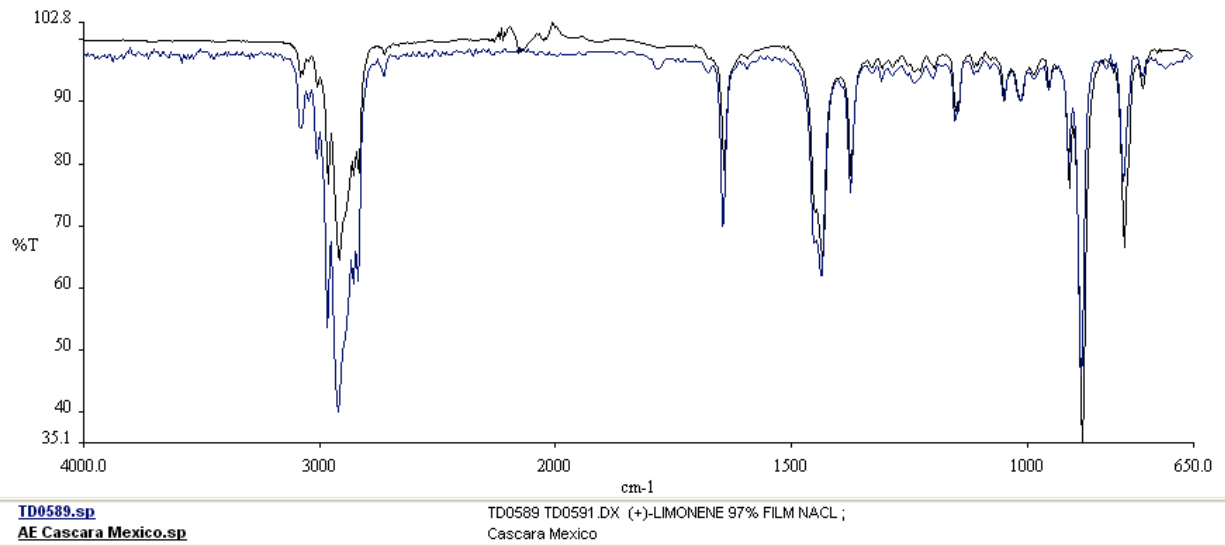


Figura 5.1 Traslapo de espectros de infrarrojo del aceite esencial de cáscara de naranja de México y la base de datos del equipo.

La figura 5.1 muestra el análisis del aceite esencial de México contrastado con el espectro de aceite esencial de naranja de Valencia en la base de datos del equipo. El espectro de color azul representa al limoneno de la base de datos del equipo de infrarrojo, mientras que el espectro negro representa el aceite esencial de cáscara de naranja de México. En sí, todos los picos del aceite esencial de México tienen la misma tendencia al estándar, a excepción de la región de los 2200 cm^{-1} y cerca de los 800 cm^{-1} . Estas variaciones en los picos pueden atribuirse a ruido producido por el mismo equipo.

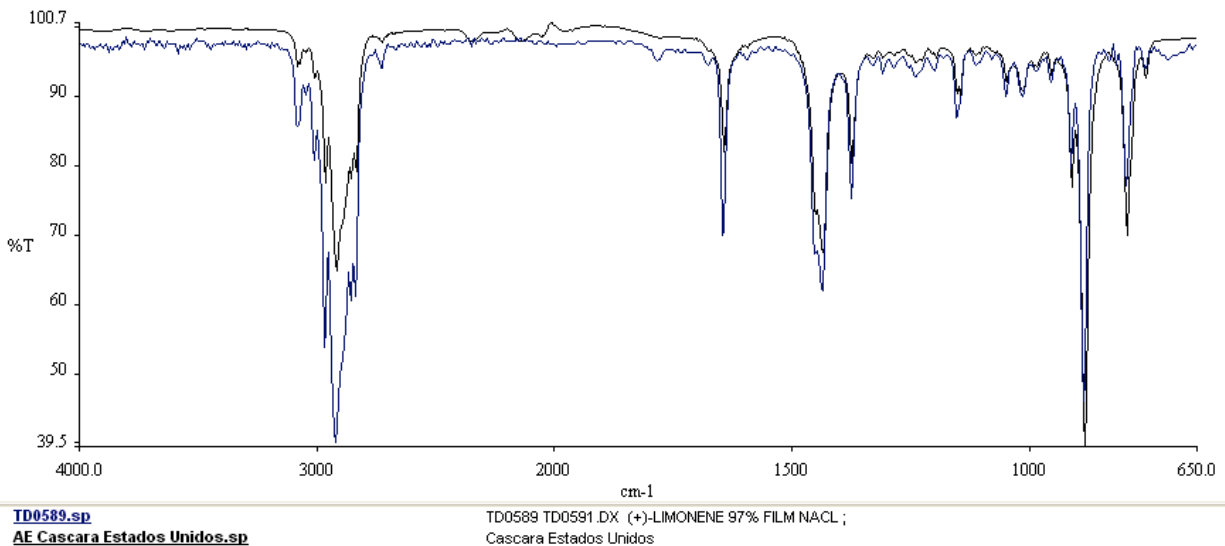


Figura 5.2 Traslape de espectros de infrarrojo del aceite esencial de cáscara de naranja de Estados Unidos y la base de datos del equipo.

La figura 5.2 muestra el análisis del aceite esencial de Estados Unidos contrastado con el espectro de aceite esencial de naranja de valencia en la base de datos del equipo. El espectro de color azul representa al limoneno de la base de datos del equipo de infrarrojo, mientras que el espectro negro representa el aceite esencial de cáscara de naranja de Estados Unidos. En general, todos los picos del aceite esencial de Estados Unidos tienen la misma tendencia en los picos, pero con diferentes intensidades que los presentados por el estándar. Así como el espectro de aceite esencial de México, se sigue presentando ruido en la región de los 2200 cm^{-1} .

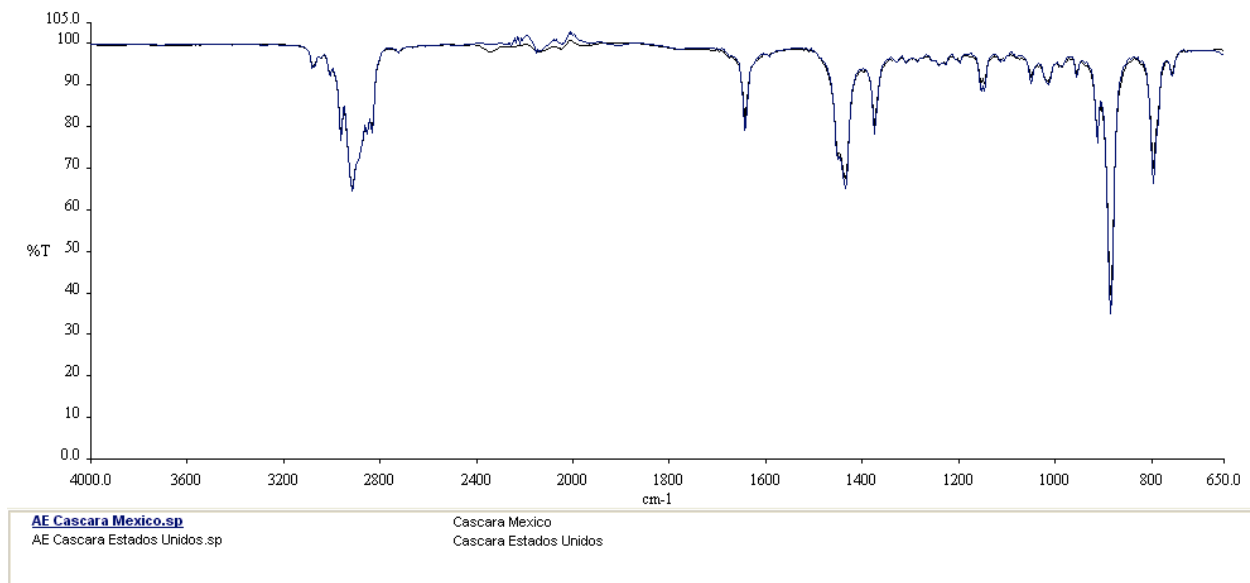


Figura 5.3 Traslape de espectros de infrarrojo del aceite esencial de cáscara de naranja provenientes de México y Estados Unidos.

La figura 5.3 muestra el traslape de los espectros de aceite esencial de cáscara de naranja de la sección de México así como la región de Estados Unidos. El espectro de color azul representa el aceite esencial de cáscara de naranja de México, mientras que el espectro negro representa el aceite esencial de cáscara de naranja de Estados Unidos. A simple vista pueden apreciarse iguales, ya que solo presentan variaciones significativas en la región de los 2000 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} , la cual puede atribuirse al ruido del equipo.

Bajo las condiciones de infrarrojo, puede decirse que los aceites independientemente de las regiones que se eligieron para el análisis, no presentan variaciones.

Análisis del aceite esencial por cromatografía de gases

La metodología para el análisis de cromatografía se base en la norma NMX-K-646-NORMEX-2008 que entró en vigencia a partir del primero de junio del 2009, según el apartado 8.4 Determinación de terpenos naturales y éter butílico por cromatografía de gases, en resumen, la técnica se basa en la velocidad de desplazamiento diferencial de los solutos al ser arrastrados por una fase móvil sobre una fase estacionaria.

El proceso de separación se lleva a cabo por la partición entre la fase líquida que cubre un sólido inerte como la tierra silíceo y el gas que transporta el soluto (nitrógeno), cuando se introduce una sustancia en la corriente del gas, ésta se volatiliza por la elevada temperatura y de esta manera se transporta por el gas acarreador a lo largo de la columna donde se distribuye entre la fase líquida. Este proceso de partición está definido por la cantidad o por el tiempo de residencia de la sustancia en la fase estacionaria, los componentes del producto se separan en la columna y al salir de la columna son conducidos por la fase móvil en el orden en que emergieron, hacia el detector de ionización de flama donde se registra una respuesta proporcional a su concentración y tiempos de retención en la columna lo que permite identificar y cuantificar los solventes terpénicos y de éter butílico presentes en el producto

Los reactivos, equipos y material de laboratorio que se necesitan para realizar la prueba se enlistan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Materiales y reactivos para la determinación de terpenos y éter butílico por cromatografía de gases.

Cantidad	Descripción
2	Matraz volumétrico de 10 ml
1	Sustancia de referencia, terpenos naturales de concentración conocida
1	Sustancia de referencia, éter butílico de concentración conocida
1	Etanol anhidrido
1	Muestra de aceite esencial de concentración desconocida
1	Balanza analítica
2	Vaso de precipitado 50 ml
1	Espátula
1	Jeringa de inyección para cromatógrafo 5 uL
1	Cromatógrafo Claurus 540

Las condiciones del equipo deberán incluir un detector de ionización de flama, una columna empacada de acero inoxidable de 1.8 m de longitud por 6.4 mm de diámetro interno, la fase estacionaria deberá estar compuesta de polietilenglicol de alto peso molecular y un enlazante de diepóxido (10% Carbowax 20 M) al 10% sobre el soporte sólido. El soporte sólido deberá ser tierra silícea (Chromosorb WHP de 100 a 120 mallas), así como la fase móvil gas nitrógeno.

Entre las condiciones de operación, la temperatura de la columna es de 120⁰C, la temperatura del inyector 250⁰C, la temperatura del detector 250⁰C, el volumen de inyección de 5uL, la velocidad de flujo de 30 ml/min y el tiempo de la corrida de 10 min.

La solución de referencia contendrá la concentración aproximada de 10 mg/ml de terpenos naturales y 10 mg/ml de éter butílico en un matraz volumétrico de 10 ml aforado con etanol anhidrido.

Para la preparación de la muestra se pesan 2 g los cuales serán aforados con etanol anhidrido en un matraz volumétrico de 10 ml.

La inyección de referencias y muestra se hará de la manera siguiente: se inyectan 5 ul etanol que hará la función de blanco, después, se inyectan por triplicado 5 ul de la referencia de terpenos naturales, se registran los picos de respuesta, sus tiempos de retención y sus áreas bajo el pico, con estos datos se calcula el coeficiente de variación que no debe ser mayor al 2 %. Si las áreas de los picos están fuera del coeficiente de variación, entonces tendrá que correrse otro juego de referencias.

La muestra, así como la referencia, se inyecta por triplicado en volúmenes de 5 ul. Se obtienen los correspondientes cromatogramas y se registran las áreas de los picos de respuestas, también se identifican los tiempos de retención de los terpenos naturales y del éter butílico.

Se calcula el promedio de las áreas debajo de los picos y el coeficiente de variación que no debe ser mayor al 2 %. Si las áreas de los picos están fuera del coeficiente de variación, entonces deberá correrse otro juego de muestras.

El porcentaje promedio de las áreas relativas de los terpenos naturales y éter butílico en la porción de muestra (%A), se calcula por medio de la siguiente fórmula.

$$\%A = \frac{C_R(A_m / A_r)(A_{foro})100}{W}$$

Donde:

- %A Porcentaje de terpenos naturales o éter butílico en la porción de la muestra de producto.
- C_R Concentración real en miligramos por mililitro de la preparación de la referencia (teóricamente 10mg/ml de terpenos naturales y 10 mg/ml de éter butílico.
- A_m Area promedio bajo el pico obtenido en el cromatograma con la preparación de la muestra.
- A_r Area promedio bajo el pico obtenido en el cromatograma con la preparación de la referencia.
- W Peso de la muestra en mg.

Con esta metodología se puede conocer el porcentaje de limoneno en una muestra de aceites esenciales, basados en una muestra de limoneno conocida.

Se corre un espectro solamente de etanol para tener un blanco, el cual podrá ser eliminado de los cálculos y no presentará interferencias una vez terminado el análisis. La cromatografía se ve en la figura 5.4.

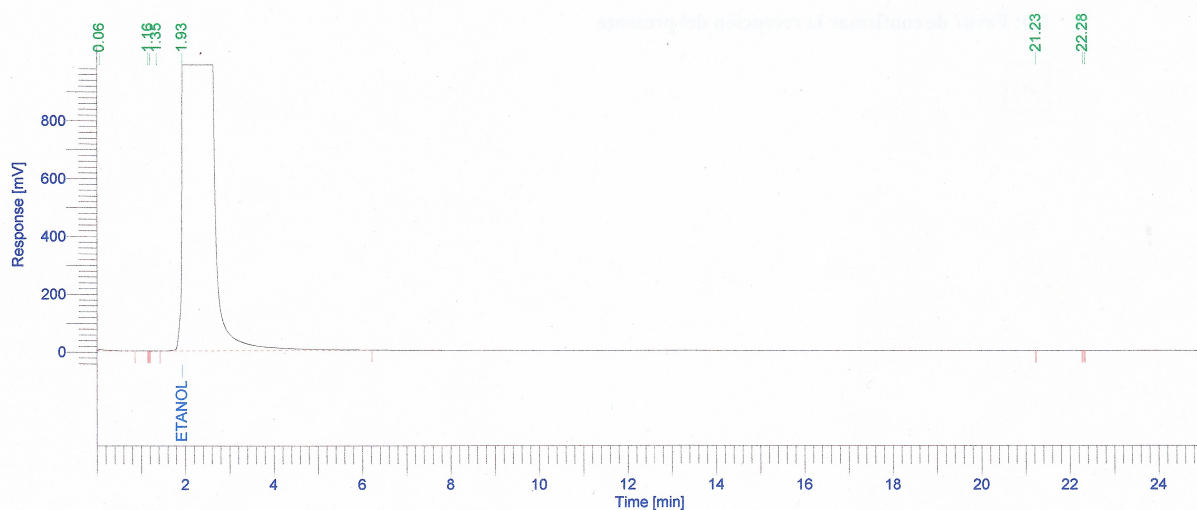


Figura 5.4. Espectro de cromatografía de gases del blanco etanol para la determinación de terpenos naturales y éter butílico.

En segundo lugar se corren las referencias conocidas de limoneno y del éter butílico, del presente procedimiento solo es necesario el pico del limoneno, ya que el éter butílico no forma parte del aceite esencial de cáscara de naranja. El espectro aparece bajo las condiciones descritas con anterioridad, en un tiempo aproximado de 7 minutos. La cromatografía de la referencia se puede apreciar en la figura 5.5.

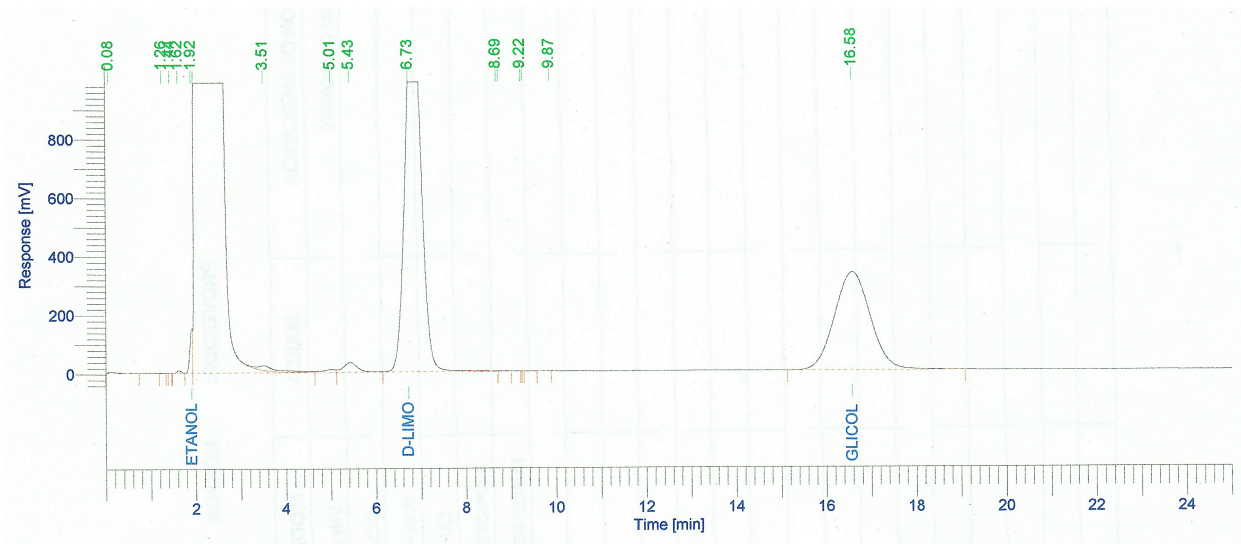


Figura 5.5. Espectro de referencia para la determinación de terpenos naturales y éter butílico

Finalmente las corridas se hacen con la muestra de aceite esencial. El aceite esencial de cáscara de naranja es una mezcla de varios terpenos siendo el limoneno el que presenta una mayor contribución al aceite, debido a esto, la cromatografía será muy similar a la del limoneno puro. Para esta cromatografía se corrieron 2 pruebas, que pueden presenciarse en las figuras 5.5 y la figura 5.6, las 2 muestras de aceite esencial son de la región de México.

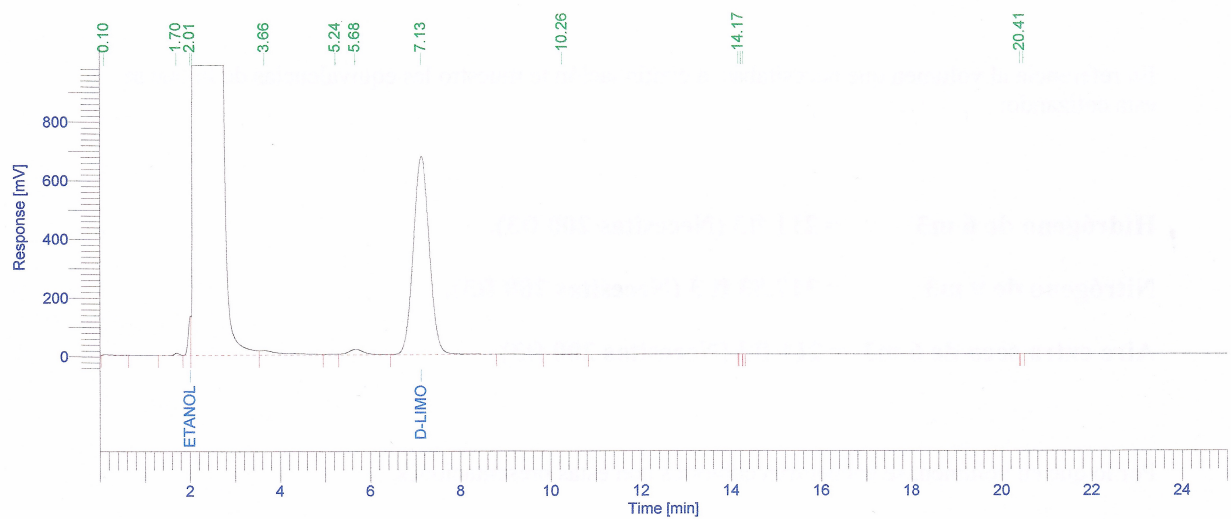


Figura 5.5. Espectro de cromatografía de gases de la primera muestra de aceite esencial de cáscara de naranja de la región de México usando el procedimiento para la determinación de terpenos naturales y éter butílico.

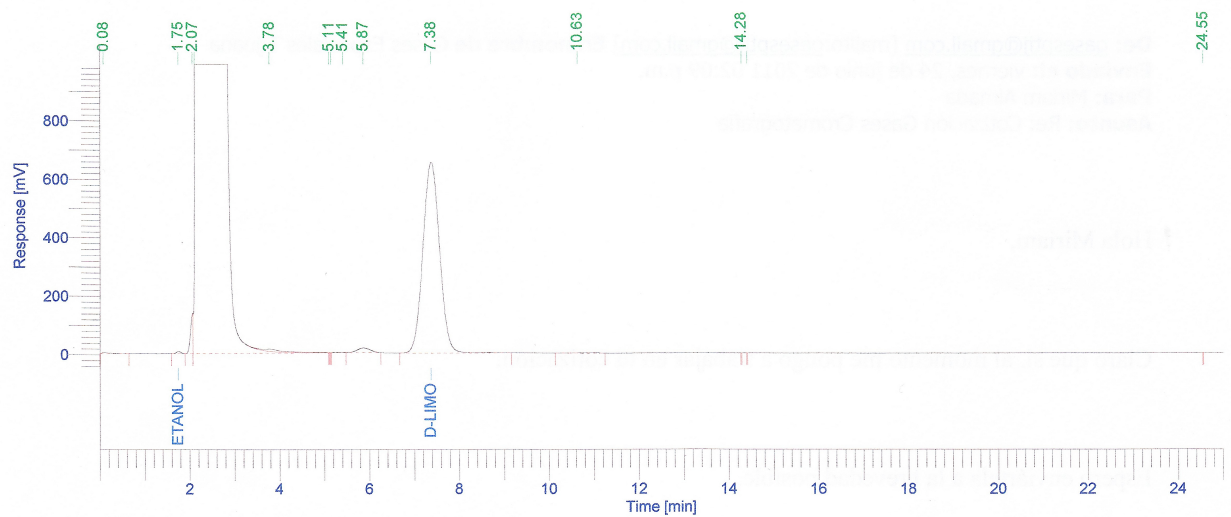


Figura 5.6. Espectro de cromatografía de gases de la segunda muestra de aceite esencial de cáscara de naranja de la región de México usando el procedimiento para la determinación de terpenos naturales y éter butílico.

Aplicando la metodología de la norma NMX-K-646-NORMEX-2008, los cálculos correspondientes indican una concentración de limoneno de más del 95% para el caso del aceite esencial de cáscara de naranja de la región de México.

Capítulo 6

Resultados y

Conclusiones

Resultados para la simulación de hidrodestilación

Se construyó un modelo equivalente de la composición de cáscara de naranja en base los artículos publicados en la bibliografía.

El tamaño de la partícula de cáscara de naranja fue estándar a lo largo de la simulación siendo éste de 2 mm. Bajo esta premisa, es posible obtener una menor cantidad de aceite esencial experimentalmente debido a que es difícil mantener esta condición.

Los parámetros de la simulación muestran que el volumen de solvente generará una variación en la producción de aceite esencial hasta que el mismo llegue a un máximo, donde se comportará lineal el resto de la operación.

El flujo másico del agua a la entrada del condensador representa una variable de gran importancia en la producción del aceite esencial, ya que regula la temperatura de salida de la mezcla. Si la mezcla sale a una temperatura considerablemente alta, parte del aceite puede perderse en el medio, debido a que esta constituida por compuestos altamente volátiles y bajar el rendimiento de la operación.

La producción final de 72.134 g/h de aceite esencial utilizando 1.5 kg de cáscara de naranja y 6 litros de solvente.

Los aceites esenciales no comparten características con los aceites animales o aceites vegetales, sin embargo, parte de los datos obtenidos de la simulación demuestran que tienen un poder

calorífico igual o en ciertos casos superior a los encontrados en otros tipos de aceites. Sin embargo, resulta erróneo llegar a pensar en utilizarlos como combustibles debido a la pequeña cantidad que puede ser producida de aceites esenciales y sus altos costos de generación.

Resultados para el diseño factorial

Aunque para ambas cáscaras de naranja se usó la misma metodología y los mismos factores, dependiendo del lugar donde se cultiva existen ciertas variaciones en los factores.

Para el caso de la naranja de México la cantidad de solvente, el tiempo de operación así como la interacción de todos los factores presentan una F crítica por debajo de la F_0 de la prueba, lo que indica una probable similitud entre estos factores. El tiempo de molienda y las interacciones AB, AC y BC generan una F crítica por debajo de la F_0 , esto es prueba estadística suficiente para indicar que estos factores generan una variación en el proceso.

Con un comportamiento diferente, la naranja de Estados Unidos presentó en el tiempo de operación así como en las interacciones AB, AC, BC y ABC una F crítica menor a la F_0 de la prueba, indicando que existe una probable similitud entre estos factores. Los únicos factores que presentan diferencias con una F crítica mayor a F_0 son el tiempo de molienda y el tiempo de operación.

El único factor común en ambas regiones fue el tiempo de molienda, factor que sustituye la reducción de tamaño y se considera el más importante de los 3 factores.

Los resultados obtenidos por parte de la naranja de Estados Unidos fueron muy variables en las extracciones, esto puede deberse a los preservativos que se le adicionan a la naranja para mantenerla en buen estado a lo largo de su vida. Compuestos como el imazalil o el tiabendazol, pueden alterar el proceso de difusión por el cual se extrae el aceite esencial, ya que inhiben los procesos biosintéticos

Resultados para el análisis cualitativo

Los resultados de infrarrojo muestran que aceite esencial de cáscara de naranja para la región de México y de Estados Unidos tienen una gran similitud con el espectro de limoneno presente en la base de datos del equipo.

El equipo presenta un espectro de aceite esencial de cáscara de naranja del tipo valencia, ambos aceites esenciales (México y Estados Unidos) presentan más similitud, con el espectro del limoneno, compuesto mayoritario de la mezcla.

Los espectros de aceite esencial de cáscara de naranja de México y Estados Unidos son, según los espectros de infrarrojo, muy similares entre sí. Lo anterior sugiere que las composiciones de las mezclas son muy semejantes. Aunque tendrán distintos porcentajes de terpenos, estos deberán de ser sumamente parecidos para poder explicar tan gran similitud en los espectros de infrarrojo.

El cromatograma del aceite esencial de cáscara de naranja de México arrojó valores por encima del 95 % w/w de limoneno.

La referencia que se utilizó en la elaboración del cromatograma fue limoneno grado industrial al 96 % w/w. Los cálculos obtenidos a partir de este análisis se basan en la concentración conocida de este compuesto. El hecho de que en el aceite esencial de cáscara de naranja el compuesto mayoritario sea limoneno en un porcentaje tan alto, facilitó su identificación bajo esta técnica.

Conclusiones

La simulación del proceso de hidrodestilación creó un panorama energético suficiente, con el cual, pueden realizarse análisis económicos preliminares y encontrar el factor para escalar la experimentación realizada en vidrio a un nivel planta piloto.

El modelo de cáscara de naranja del aceite esencial simulado, se encontró dentro del rango de los rendimientos entre la producción de aceite con naranja de Estados Unidos y la producida con naranja de México. La experimentación realizada con naranja mexicana mostró una diferencia del 5% menos de rendimiento que el valor obtenido de la simulación.

En vista de que los espectros de infrarrojo para los aceites esenciales de México y Estados Unidos son muy similares, se esperaría que este comportamiento fuese similar en la cromatografía de gases, por lo que el aceite esencial obtenido de la naranja de Estados Unidos tendría concentraciones similares al 95% w/w.

No importa entonces que tipo de naranja se trabaje, siempre y cuando sea cerca de la región de Mexicali Baja California, se esperará un aceite esencial de cáscara de naranja muy similar casi idéntico. Lo anterior es independientemente de la cantidad de aceite que se pueda obtener.

El agua floral, producto del residuo del proceso de extracción, debe de contener una cantidad significativa de aceite esencial, que puede ser utilizada en productos donde la concentración de limoneno sea muy poca.

Referencias

1. Marin, F R, Soler-Rivas C, Benavente-Garcia O, Castillo J, Perez-Alvarez J A (2007) By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chem* 100 (2): 736–741.
2. SIAP (2011) Cierre de la producción agrícola por estado. Servicio de Información Alimentaria y Pesquera. http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=351 Accessed 30 October 2011.
3. Lohrasbi M, Pourbafrani M, Niklasson C, Taherzadeh M J, (2010) Process design and economic analysis of citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. *Bioresource Technology* 101: 7382–7388.
4. INEGI (2011) Aceites esenciales de cítricos. Instituto Nacional de Estadística y Geografía México INEGI <http://dgcnesyp.inegi.org.mx/cgi-win/bdieintsi.exe/NIVR55037001560300#ARBOL> Accessed 30 October 2011.
5. Sana Kanerva (2007) Plant secondary compounds and soil microbial processes in carbon and nitrogen cycling in relation with tree species. Department of Applied chemistry and Microbiology. Faculty of Agriculture and Forestry University of Helsinki Dissertations Forestales 52.
6. Yañez R X, Lugo M L, Parada P D, (2007) Estudio del aceite esencial de la cascara de naranja dulce (citrus sinensis, variedad valenciana) cultivada en labateca (Norte de Santander Colombia) *Bistua: Revista de la facultad de Ciencias Básicas* 5(1): 3-8.
7. Ojeda G, Ysambertt F, Sulvaran de Ferrer B, Cabrera L (2003) Volatile fraction composition of Veneluezan sweet orange essential oil (Citrus sinensis (L.) Osbeck). *CIENCIA* 11(1): 55-60.
8. Schmidit E (2010) Production of essential oil. In: Can Baser H, Buchbauer G, editors. *Handbook of essential oils: Science, Technology and applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, pp 83-118.
9. Goodarznia I, Eikani M (1998) Supercritical Carbon dioxide extraction of essential oil: Modeling and simulation. *Chemical Engineer Science* 53(7): 1387-1395.

10. Cassel E, Vargas R M F, Martinez N, Lorenzo D, Dellacassa E (2009) Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial crops and products* (29): 171-176.
11. Giacomo A, Giacomo G.(2002) Essential oil production. In: Dugo G, Giacomo A. *Citrus: The genus citrus. Medical and aromatic plants – Industrial profile*, CRC Taylor and Francis Group, London, pp. 114-147.
12. Denny E.F.K. (2002) Distillation of eucalyptus leaf oils: theory and practice. In: Copen J W. *Eucalyptus: The genus Eucalyptus. Medical and Aromatics plants – Industrial Profile*, CRC Taylor and Francis Group, London, pp. 161-180.
13. Fisher A, Schieberle P (2009) Characterization of the key aroma compound in the peel oil of Pontianak oranges (*Citrus nobilis* Lour var *microcarpa* Hassk) by aroma reconstitution experiment. *Eur Food Res Technol* 229: 319-328.
14. Michaelakis A, Papachristos D, Kimbaris A, Koliopoulos G, Giatropoulos A, Moschos G (2009) PolissiouCitrus: Essential oil and four enantiomeric against *culex pipiens* (Diptera: Culicidae). *Parasitol Res* 105: 769-773.
15. Moufida S, Marzouk B (2003) Biochemical characterization of blood orange, sweet orange, lemon, bergamot, and bitter orange. *Phytochemistry* 62:1283-1289.
16. Espina L, Somolinos M, Loran S, Conchello P, Garcia D, Pagan R (2011) Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. *Food Control* 22: 896-902.
17. Torrado A, Cortes S, Salgado J, Max B, Rodriguez N, Bibbins B, Converti A (2011) Citric and acid production from orange peel waste by solid-state fermentation. *Brazilian Journal of Microbiology* 42: 394-409.
18. Carlson E (1996) Don't gamble with physical properties for simulation. *Chemical Engineer Process* 35-46.
19. Kim B, Jeong J, Lee D, Kim S, Yoon H, Lee Y, Cho J K (2011) Direct Transformation of Cellulose into 5-Hydroxymethyl-2-furfural using a Combination of Metal Chlorides in Imidazolium Ionic Liquid. Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry S1-S9

20. Whetten R, Sederoff R (1995) Lignin Biosynthesis. American society of plant physiologists. The plant cell 7: 1001-1013.
21. Srivastava P, Malviya R, Kulkarni G (2010) Formulation and evaluation of paracetamol tablets to assess binding property of orange peel pectin. International Journal of pharmaceutical sciences review and research 3(1): 30-34.
22. Devia J (2003) Proceso para producir pectinas cítricas. Revista Universidad EAFIT 129: 21-30.
23. Magnusson H. Process simulation in Aspen Plus of an Integrated Ethanol and CHP plant. Department of Applied Physics and Electronics, Master Thesis in Energy Engineering EN0601
24. Aspen Tech. Aspen Plus. Unit Operations Models.
25. Friso D, Grigolato S, Cavalli R (2011) Energetic and Exergetic analysis of steam production for the extraction of coniferous essential oil. Biomass and Bioenergy 35: 4045-4056.
26. Gutierrez Pulido Humberto (2008) Análisis y diseño de experimentos 2da edición, Mc Graw Hill, 545 páginas.
27. Montgomery C. Douglas (2002) Diseño y análisis de experimentos, 2da edición, Limusa Wiley, 685 páginas.
28. Skoog, Holler, Nieman (2000) Principios de análisis instrumental, 5ta edición, McGraw Hill, 1028 paginas.

Anexos

Aceite esencial: potencial de obtención a partir de residuos de naranja en Mexicali, Baja California

José Ramón Ayala Bautista, Gisela Montero Alpírez, Laura Pérez Pelayo, Iliana Aguilar Hurtado, Armando Pérez Sánchez
iq.ramonayala@gmail.com

Resumen

Se presenta una estimación del potencial de aprovechamiento del residuo de la cáscara de naranja para la obtención de aceite esencial. Las técnicas consideradas para la producción de aceite esencial fueron: destilación por arrastre de vapor (hidrodestilación) y prensado mecánico, tomando como base la producción de naranja en el municipio de Mexicali. Este municipio forma parte de Baja California, estado ubicado al noroeste de la República Mexicana, presenta una importante producción de naranja en el país y cuenta con una superficie de 161.5 hectáreas dedicadas a este cultivo, con un rendimiento de 18.69 toneladas por hectárea, que lo sitúa por arriba de la media nacional. Tal producción es utilizada para satisfacer las necesidades de la población. Como consecuencia del consumo de este cítrico, se generan grandes cantidades de desechos de naranja, que constituyen residuos sólidos urbanos, cuya disposición se destina a un relleno sanitario, por lo que es deseable su aprovechamiento para la elaboración de productos de alto valor agregado y a la vez contribuir a la eliminación de una fuente de contaminación importante. Con base en un consumo de naranja anual per cápita nacional reportado en 2008, que fue de 37.2 kilogramos, se estimó una generación de 12,711 toneladas de desechos sólidos de cáscara de naranja en Mexicali y un potencial para producir 66.5 toneladas anuales de aceite esencial.

Palabras Clave: cítricos, hidrodestilación, prensado

544

1. Introducción

El municipio de Mexicali, se encuentra ubicado en el estado de Baja California en la región noroeste de la República Mexicana, al norte colinda con los Estados Unidos de América, específicamente con el estado de California; al sur con el estado de Baja California Sur; al este con el Golfo de California y al oeste con el Océano Pacífico. A largo de su historia Mexicali ha tenido grandes problemas de contaminación de aire, suelo y agua, es por ello que lamentablemente ocupa el quinto lugar de la lista de ciudades más contaminadas de México según lo reporta el Instituto Nacional de Ecología (INE) y gran parte de esta contaminación ha sido generada por la inadecuada disposición de los residuos de la población, los cuales se dividen en residuos peligrosos y residuos sólidos urbanos. [1], [2]

En 2009, el estado de Baja California representado en la Figura 1, dispuso aproximadamente 55,000 toneladas de residuos sólidos urbanos, mezcla constituida de orgánicos, reciclables y otros residuos. De ahí el interés y necesidad de aprovechar parte de ellos y recuperarlos como fuente de materias primas para procesos de generación de energía, o como materiales remediadores de suelo, por citar algunos de sus usos. Es así que la Cáscara de Naranja Residual, (CNR) representa una oportunidad para producir Aceite Esencial de Naranja (AEN). Dicho aceite es utilizado en industrias como la farmacéutica, alimenticia y de limpieza, siendo de importante valor por sus propiedades aromáticas.



Figura 1. Mapa de la república mexicana a la derecha, a la izquierda Baja California y el municipio de Mexicali resaltado en Amarillo [3], [4]

Los aceites esenciales son una combinación de compuestos secundarios de las plantas como terpenos y compuestos fenólicos [5]. Los terpenos son una familia de compuestos derivados del isopreno, sintetizadas por la misma planta, gracias a una serie de reacciones metabólicas [5]. Estas combinaciones de sustancias no son de vital importancia para la planta y en combinación, sus características pueden darle el olor característico. En el caso del AEN, el compuesto de mayor presencia es el d-limoneno, y se reportan concentraciones por alrededor del 90%. En la Figura 2, se muestran algunas estructuras correspondientes a los compuestos que se encuentran comúnmente en el AEN [6].

545

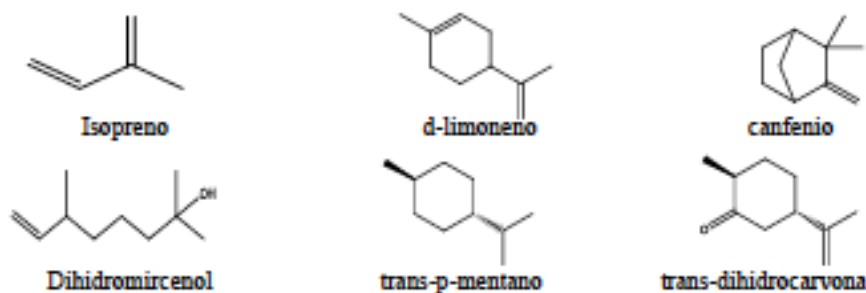


Figura 2. Compuestos más representativos del AEN. El isopreno no se encuentra presente en el aceite esencial, pero se incluye debido que se derivan el grupo funcional de los terpenos

Los métodos de extracción que generalmente se utilizan para obtener aceite esencial son: hidrodestilación o prensado mecánico. El primero consiste en hacer ebullición una solución de CNR en agua, donde el vapor de la misma arrastrará los compuestos por afinidad, esta corriente posteriormente se hace pasar por un intercambiador de calor y finalmente se separa por densidades, quedando el aceite esencial en la parte de arriba [7]. En el caso de prensado se utiliza maquinaria para romper la epidermis de la cáscara donde se encuentra el aceite, posteriormente comienzan a crearse áreas con mucha presión por la acción de la maquinaria, pero otras donde la presión es menor, provocando el flujo de aceite por éstas y finalmente, la cáscara se raspa produciendo pequeños trozos de residuos [8].

2. Desarrollo

La producción nacional de naranja en 2009 fue de 4,193,484.44 toneladas, donde el 85% del total de esta producción la aportó el grupo conformado por 5 estados: Veracruz, Tamaulipas, Nuevo León, San Luis Potosí y Puebla, según se aprecia en la Figura 3 [9], [10].

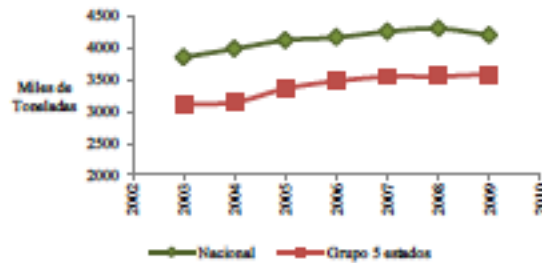


Figura 3. Comparativa de la producción nacional de naranja contra el grupo de los 5 estados de mayor producción en el país (Veracruz, Nuevo León, Tamaulipas, San Luis Potosí y Puebla)

Baja California aporta el 0.083% de la producción nacional de naranja, mientras que el municipio de Mexicali influye en un 0.07% de este total nacional. En el estado de Baja California y hablando específicamente del área de estudio, es decir el municipio de Mexicali, las actividades agrícolas se desarrollan en el denominado Valle de Mexicali, con una superficie susceptible para siembra de 200 mil hectáreas, lo que representa una superficie del 62% hablando del Valle de Mexicali [3].

El Municipio de Mexicali, produce en promedio, cerca del 88% de toda la naranja cosechada en Baja California, y a pesar de que en 2009 este porcentaje disminuyó a 86%, con un total de 3,018 toneladas, como se destaca en la Figura 4, Mexicali permanece como el municipio más importante en la producción de naranja en el estado [9].



Figura 4. Producción de naranja en el municipio de Mexicali 2003-2009

Sin embargo, las toneladas de naranja producidas en el municipio de Mexicali solo satisfacen el 8% de la demanda de la población actual, como se muestra en la Figura 5, por lo que es necesario abastecerse de la naranja proveniente de las entidades del grupo de productores mencionados, o bien mediante la importación de otros países. [9]-[11]



Figura 5. Porcentaje de satisfacción de demanda de naranja en Mexicali en 2009

3. Metodología

Según el reporte del censo de población 2000, el número de habitantes registrados en Mexicali fue de 784,709 [11], para el censo de 2005 ascendió a 865,962 y finalmente en el 2010 a 936,823 personas. Con base en tales datos se estimó entonces el comportamiento de la población a lo largo de los años 2003-2009, los resultados se resumen en la Tabla 1. Así, en conjunto con los indicadores de consumo de naranja por habitante se estima la naranja consumida para el municipio. [12]

Tabla 1. Concentrado de información producción-consumo del municipio de Mexicali

Año	Población (hab)	Consumo Per cápita Nacional (kg/hab/año)	Consumo (Ton/año)	Producción (Ton/año)
2003	859,907	38.0	32,676.48	6,769
2004	879,343	38.7	34,030.56	4,679
2005	895,962	39.7	35,569.69	7,735
2006	909,766	39.7	36,117.71	7,441
2007	920,754	40.1	36,922.25	6,192
2008	928,927	37.2	34,556.09	3,468
2009	934,284	38.9	36,343.66	3,018
Media		38.9	35,173.78	5,614

Tomando en cuenta los valores de producto cultivado así como la cantidad de naranja que se consume en Mexicali, es posible estimar la cantidad de materia disponible en la región, la cual generará el residuo de cáscara de naranja para su posterior procesamiento en AEN. En 2009 con la cantidad de naranja producida en México existió un potencial de 3000 toneladas de AEN con un rendimiento aproximado del 0.3% [10]. Este valor se tomó como el mínimo rendimiento de producción de AEN. A pesar de que México produce AEN, es necesario realizar importaciones del orden de los 378.54 toneladas, al año para satisfacer la demanda nacional [11].

En la Figura 6 se muestran las 3 partes principales que constituyen a la naranja [13]: cáscara de naranja o membrana carpelar (22.11% - 26.80% w/w); albedo (sección blanca después de la cáscara: 10.89% - 13.20% w/w) y pulpa (60% - 67% w/w).

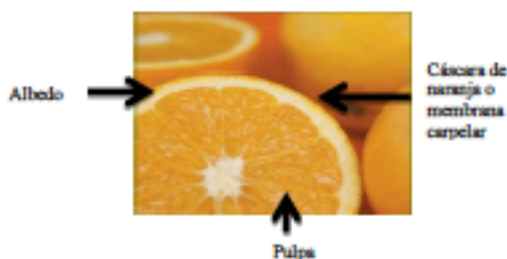


Figura 6. Esquema de las 3 principales partes de la naranja

Dado que el comportamiento de la producción de naranja tanto a nivel municipal como a nivel nacional difiere año con año, se tomaron las cifras del último año reportado, es decir el 2009.

4. Resultados y discusiones

La Tabla 2 muestra los resultados de potencial de producción anual de AEN en Mexicali.

Tabla 2. Potencial de producción anual de aceite esencial en Mexicali

Descripción	Naranja Disponible (Ton/año)	Ton Aceite esencial
En base a la naranja cultivada en la región.	3,018.25	2 - 2.42
En base a la naranja cultivada e importada	36,343.66	24.11 - 29.22

Lo anterior se traduce en una producción potencial mínima de 2 - 2.42 toneladas de AEN al año usando como base únicamente la naranja cultivada en la región.

5. Conclusiones

La utilización de la cáscara de naranja residual, constituye una oportunidad para reconvertir residuos en materia prima de gran utilidad para la obtención de aceite esencial, particularmente el D-Limoneno.

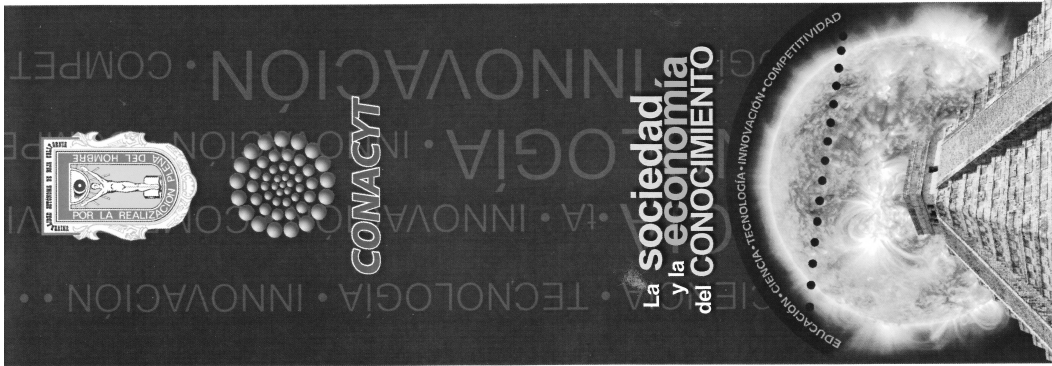
Cabe destacar que aunque este aceite esencial es producido en México, es necesario importar 378.54 toneladas para satisfacer la demanda nacional.

De llevarse a cabo tal recuperación tan sólo en el residuo generado correspondiente al Valle de Mexicali, se reducirían las importaciones de AEN equivalentes a un importe de 31,704 dólares.

Cabe mencionar que a partir de experimentación realizada, se incrementó de manera sustancial la cantidad de aceite esencial recuperado de los residuos.

Referencias Bibliográficas

- [1] D.O.F. *Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente*. 28-01-2011
- [2] D.O.F. *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos*. 19-06-2007
- [3] Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. Abril 2011. www.inafed.gob.mx
- [4] Centro Nacional de Metrología. Abril 2011. www.cenam.mx
- [5] Kanerva S. "Plant secondary compounds and soil microbial processes in carbon and nitrogen cycling in relation to tree species", *Department of Applied Chemistry and Microbiology, Faculty of Agriculture, University of Helsinki* pp. 10-14
- [6] Yáñez Rueda X, Lugo Mancillo L, Parada Parada D. Y. "Estudio del aceite esencial de la cascara de la naranja dulce (Citrus Sinensis, variedad Valenciana) Cultivada en Labateca (Norte de Santander Colombia)", *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas. Año/vol 5 num 001 Universidad de Pamplona, Bucaramanga, Colombia*. pp. 6-7.
- [7] Husnu Can Baser, K., Buchbauer G. "Handbook of essential oils, Science Technology, and applications." pp. 119-141.
- [8] Giovanni D. Di Giacom A. Citrus. "The genus citrus, Medicinal and aromatic plants, industrial profile". 2002 Taylor & Francis. 642 paginas.
- [9] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Abril 2011. www.siap.gob.mx
- [10] Asociación Nacional de Procesadores de Cítricos, "El uso de agroquímicos ante la problemática internacional de los residuos."
- [11] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Abril 2011. www.inegi.org.mx
- [12] Monografía Naranja, Financiera Rural, Dirección General Adjunta de Planeación Estratégica y Análisis Sectorial (2009)
- [13] U.S.D.A. Abril 2011. www.ars.usda.gov/is/espanol/kids/smalltown/story1/sp.smalltown



Universidad Autónoma de Baja California
Vicerrectoría Campus Mexicali

Otorga

Constancia

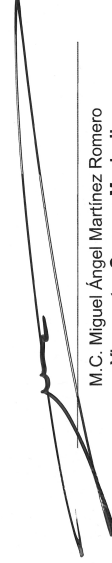
a:Ing. José Ramón Ayala Bautista

por la impartición del Taller
**¿Qué puedes hacer con las hojas de eucalipto
y las cáscaras de naranja?**

en la **19ª**  **Semana Nacional
de Ciencia y
Tecnología**

realizada del 24 al 28 de septiembre,
en la ciudad de Mexicali.

Mexicali, Baja California, 24 de septiembre de 2012
"Por la realización plena del hombre"



M.C. Miguel Ángel Martínez Romero
Vicerrector Campus Mexicali